

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-284862
 (43)Date of publication of application : 03.10.2002

(51)Int.Cl. C08G 61/12
 H01M 4/60
 H05B 33/14

(21)Application number : 2001-086128 (71)Applicant : TDK CORP
 YAMAMOTO RYUICHI
 (22)Date of filing : 23.03.2001 (72)Inventor : YAMAMOTO RYUICHI
 SAI HEIKI

(54) POLYMER COMPOUND AND PRODUCING METHOD AND USING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel electron accepting polymer compound; and a method for producing and a method for using the same.

SOLUTION: The polymer compound comprises having a structure represented by formula (1) in the principal chain, wherein X1 and X2 are same or different each other and carbon constituting the benzene ring or nitrogen constituting the pyridine ring; R1 and R2 are same or different each other and a substituent group; k is 0, 1, 2 or 3 if X1 and X2 constitute benzene rings and is 0, 1 or 2 if X1 and X2 constitute pyridine rings; Y is an atom or an atomic group necessary to complete a 5-7 membered heterocycle.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

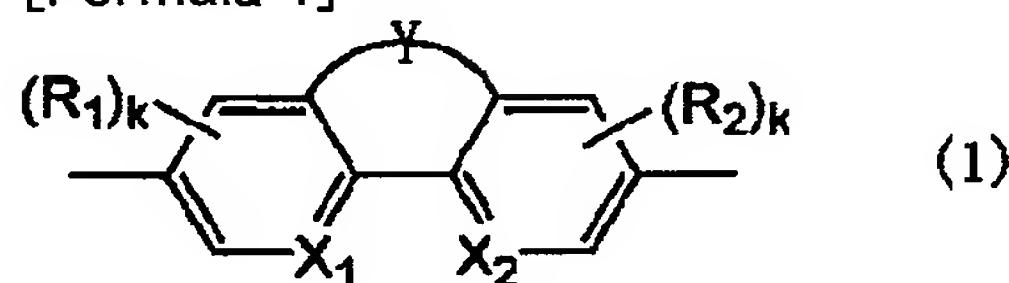
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A high molecular compound which has the structure shown with a following formula (1) in a main chain.

[Formula 1]



In [type (1), X_1 and X_2 may be the same respectively, or may differ from each other, and express the carbon which constitutes the benzene ring, or the nitrogen which constitutes a pyridine ring. R_1 and R_2 may be the same respectively, or may differ from each other, and express a substituent. k is 0, 1, 2, or 3, when X_1 and X_2 constitute the benzene ring, and when a pyridine ring is constituted, it is 0, 1, or 2. Y expresses the atom or the atomic group for completing the heterocycle of 5 – 7 member.]

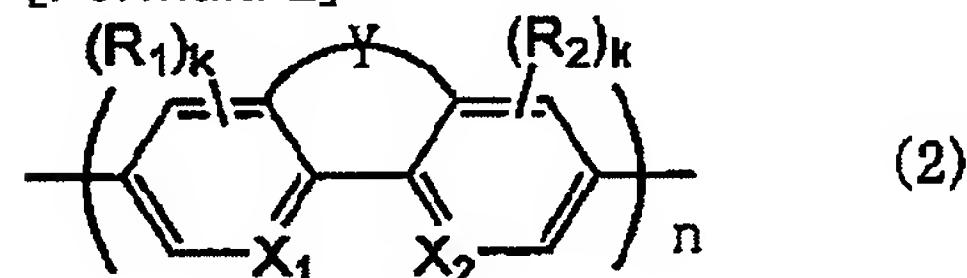
[Claim 2] A high molecular compound of claim 1 which is nitrogen in which X_1 in a formula (1) and X_2 constitute a pyridine ring.

[Claim 3] A high molecular compound of claim 1 or 2 whose Y in a formula (1) is O, S, N=N, or $R_{11}N-CO-NR_{12}$ (however, R_{11} and R_{12} may be the same respectively, or may differ from each other, and express hydrogen or a substituent.).

[Claim 4] One high molecular compound of claims 1–3 whose molecular weights are 1000 or more in weight average molecular weight.

[Claim 5] One high molecular compound of claims 1–4 shown by a formula (2).

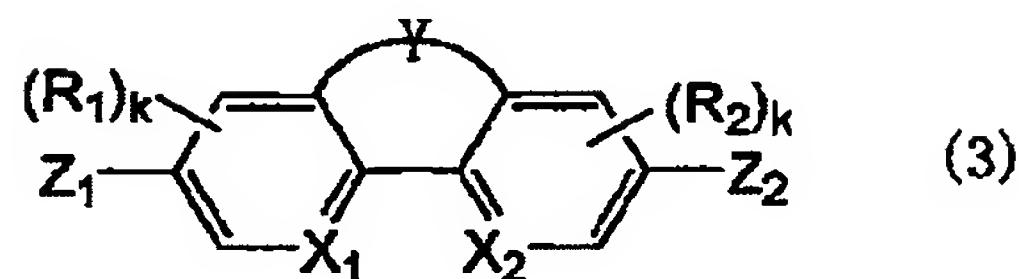
[Formula 2]



In [type (2), X_1 and X_2 may be the same respectively, or may differ from each other, and express the carbon which constitutes the benzene ring, or the nitrogen which constitutes a pyridine ring. R_1 and R_2 may be the same respectively, or may differ from each other, and express a substituent. k is 0, 1, 2, or 3, when X_1 and X_2 constitute the benzene ring, and when a pyridine ring is constituted, it is 0, 1, or 2. Y expresses the atom or the atomic group for completing the heterocycle of 5 – 7 member. n expresses a degree of polymerization and is 5–1000.]

[Claim 6] A manufacturing method of a high molecular compound obtained by carrying out dehalogenation of the dihalogen compound shown with a following formula (3) in one high molecular compound of claims 1–5, and polymerizing.

[Formula 3]



In [type (3), X_1 and X_2 may be the same respectively, or may differ from each other, and express the carbon which constitutes the benzene ring, or the nitrogen which constitutes a pyridine ring. R_1 and R_2 may be the same respectively, or may differ from each other, and express a substituent. k is 0, 1, 2, or 3, when X_1 and X_2 constitute the benzene ring, and when a pyridine ring is constituted, it is 0, 1, or 2. Y expresses the atom or the atomic group for completing the heterocycle of 5 – 7 member. Z_1 and Z_2 may be the same respectively, or may differ from each other, and express halogen.]

[Claim 7]A manufacturing method of a high molecular compound of claim 6 in which a dehalogenation polymerization is performed under existence of copper or a zero valent nickel compound.

[Claim 8]Directions of a high molecular compound which uses one high molecular compound of claims 1–5 as electrochromic materials or an active material for cells.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the new high molecular compound which has pi conjugated system which met the main chain, and its manufacturing method. Specifically, it is related with the high molecular compound which can expect the use as a material for functional organicity devices, such as an organic electroluminescence device and an organic FET (field effect transistor) device, and its manufacturing method. It is related with the directions as electrochromic materials and an active material for cells.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, pi conjugate polymer compound attracts attention as electric and an optical function material, for example, is applied to the rechargeable battery, an organic electroluminescence device or an organic FET device, etc. For example, poly para-phenylene vinylene (PPV), poly para-phenylene (PPP), etc. are used for an organic electroluminescence device, and poly aniline, a polythiophene, etc. are used for the rechargeable battery for the polythiophene etc. at the organic FET device. However, since many of materials developed so far are electron-donative polymers, the restrictions of ** to which the design of a device is restricted have arisen. For example, in the field of a polymers EL device, most devices reported now are devices deficient in the electron transportation capability to consist of electron-donative material, and an improvement of the further characteristic is possible by combining with the polymer material which has electronic receptiveness and in which the characteristic as a n type conductor is expected. Although many reports of the p type FET device of an electron-donative polythiophene base are carried out in the field of the FET device using a conductive polymer, The FET device using electronic receptiveness polymers is not yet reported, but an appearance of the polymer material in which the n type characteristic is shown with electronic receptiveness is desired.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is new pi conjugate polymer compound which can expect the use as a functional material of functional organicity devices, such as an organic electroluminescence device and an organic FET device, and which has electronic receptiveness, and to provide the manufacturing method. It is providing the directions as electrochromic materials and an active material for cells.

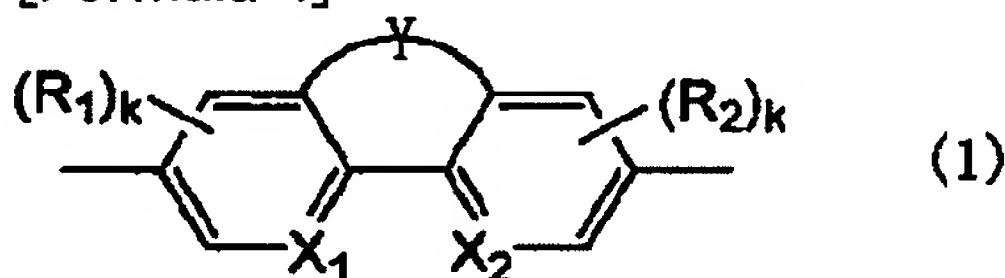
[0004]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by following this invention.

[0005] (1) A high molecular compound which has the structure shown with a following formula (1) in a main chain.

[0006]

[Formula 4]



[0007] In [type (1), X_1 and X_2 may be the same respectively, or may differ from each other, and express the carbon which constitutes the benzene ring, or the nitrogen which constitutes a pyridine ring. R_1 and R_2 may be the same respectively, or may differ from each other, and express a substituent. k is 0, 1, 2, or 3, when X_1 and X_2 constitute the benzene ring, and when a pyridine ring is constituted, it is 0, 1, or 2. Y expresses the atom or the atomic group for completing the heterocycle of 5 – 7 member.]

(2) A high molecular compound of the above (1) which is nitrogen in which X_1 in a formula (1) and X_2 constitute a pyridine ring.

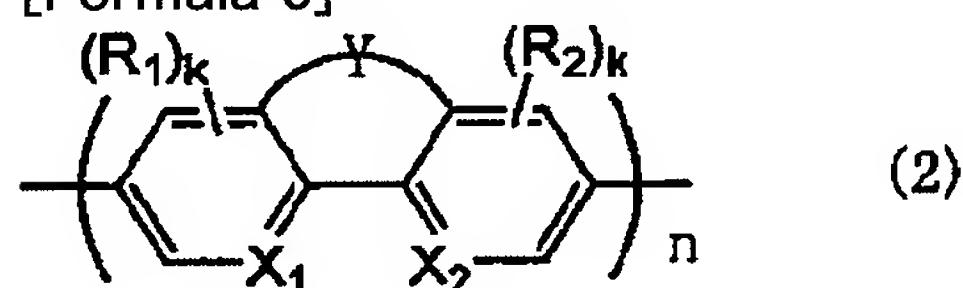
(3) The above (1) whose Y in a formula (1) is O, S, N=N, or $R_{11}N-CO-NR_{12}$ (however, R_{11} and R_{12} may be the same respectively, or may differ from each other, and express hydrogen or a substituent.), or (2) high molecular compounds.

(4) One high molecular compound of above-mentioned (1) – (3) whose molecular weights are 1000 or more in weight average molecular weight.

(5) One high molecular compound of above-mentioned (1) – (4) shown by a formula (2).

[0008]

[Formula 5]

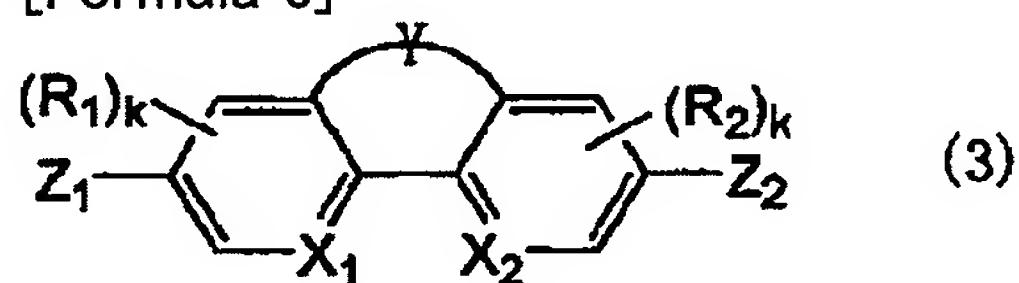


[0009] In [type (2), X_1 and X_2 may be the same respectively, or may differ from each other, and express the carbon which constitutes the benzene ring, or the nitrogen which constitutes a pyridine ring. R_1 and R_2 may be the same respectively, or may differ from each other, and express a substituent. k is 0, 1, 2, or 3, when X_1 and X_2 constitute the benzene ring, and when a pyridine ring is constituted, it is 0, 1, or 2. Y expresses the atom or the atomic group for completing the heterocycle of 5 – 7 member. n expresses a degree of polymerization and is 5–1000.]

(6) The above (1) Manufacturing method of a high molecular compound obtained by carrying out dehalogenation of the dihalogen compound shown with a following formula (3) in one high molecular compound of – (5), and polymerizing.

[0010]

[Formula 6]



[0011] In [type (3), X_1 and X_2 may be the same respectively, or may differ from each other, and express the carbon which constitutes the benzene ring, or the nitrogen which constitutes a pyridine ring. R_1 and R_2 may be the same respectively, or may differ from each other, and express a substituent. k is 0, 1, 2, or 3, when X_1 and X_2 constitute the benzene ring, and when a pyridine ring is constituted, it is 0, 1, or 2. Y expresses the atom or the atomic group for completing the heterocycle of 5 – 7 member. Z_1 and Z_2 may be the same respectively, or may differ from each other, and express halogen.]

(7) A manufacturing method of the high molecular compound of the above (6) in which a dehalogenation polymerization is performed under existence of copper or a zero valent nickel compound.

(8) The above (1) Directions of a high molecular compound which uses one high molecular compound of – (5) as electrochromic materials or an active material for cells.

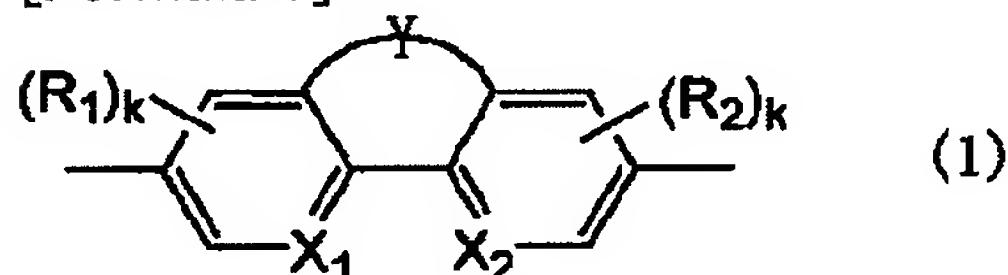
[0012]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail.

[0013] The high molecular compound of this invention is a high molecular compound which has the structure shown with a following formula (1) in a main chain, and is new pi conjugate polymer compound which has electronic receptiveness.

[0014]

[Formula 7]



[0015] In a formula (1), X_1 and X_2 may be the same respectively, or may differ from each other, and express the carbon which constitutes the benzene ring, or the nitrogen which constitutes a pyridine ring. R_1 and R_2 may be the same respectively, or may differ from each other, and express a substituent. k is 0, 1, 2, or 3, when X_1 and X_2 constitute the benzene ring, and when a pyridine ring is constituted, it is 0, 1, or 2. Y expresses the atom or the atomic group for completing the heterocycle of 5 – 7 member.

[0016] When it explains further, X_1 and X_2 are the same, and when they make electronic receptiveness reveal, combination of nitrogen is usually preferred [**] about a formula (1).

[0017] It may be any, for example, a substituent expressed with R_1 and R_2 may have a nitro group, a preferred amino group, etc., and may be an alkyl group of the carbon numbers 1–3, etc. As for k , it is preferred that it is 0 (namely, thing which does not have a substituent other than a predetermined combination) in any [of the benzene ring and a pyridine ring] case.

[0018] As an atom or an atomic group expressed with Y , preferably, O, S, N=N, $R_{11}N-CO-NR_{12}$, etc. are mentioned and O, N=N, $R_{11}N-CO-NR_{12}$, etc. are preferred especially. Here, R_{11} and R_{12} may be the same respectively, or may differ from each other, and express hydrogen or a substituent (for example, alkyl group of the carbon numbers 1–3), their usually same thing is preferred, and their combination of hydrogen is especially preferred.

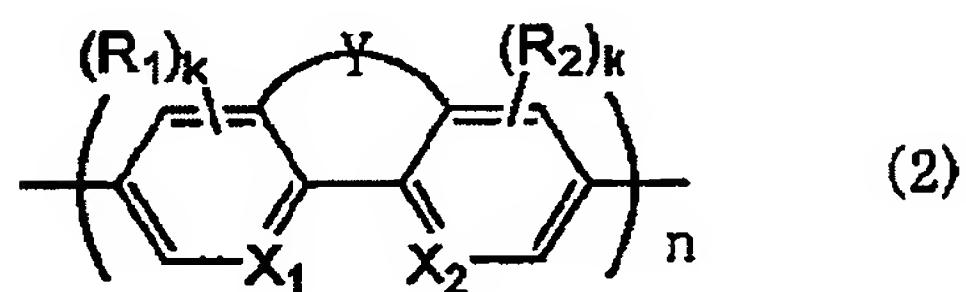
[0019] If a high molecular compound of this invention has the structure shown by a formula (1) in a main chain, within limits which restriction in particular does not have in the structure, and do not check electronic receptiveness besides a composition repeating unit of a formula (1). Although it has other composition repeating units (for example, thing derived from pyridine, pyrimidine, quinoline, NAFUCHI lysine, etc.), it is preferred that it is a high molecular compound which consists of structure especially shown by a formula (1). In this case, although a composition repeating unit of a formula (1) may be the same homopolymer and it may be a copolymer of combination from which a composition repeating unit of a formula (1) differs, it is preferred on a composite ease or the characteristic that it is a homopolymer.

[0020] It is weight average molecular weight, as for a molecular weight of a high molecular compound of this invention, 1000 or more are preferred, and also it is preferred that it is 3000–50000. It becomes easy to mold by having such a molecular weight, and intensity of mold goods improves by it.

[0021] As for especially a high molecular compound of this invention, what is shown with a following formula (2) is preferred, and its homopolymer is preferred especially.

[0022]

[Formula 8]

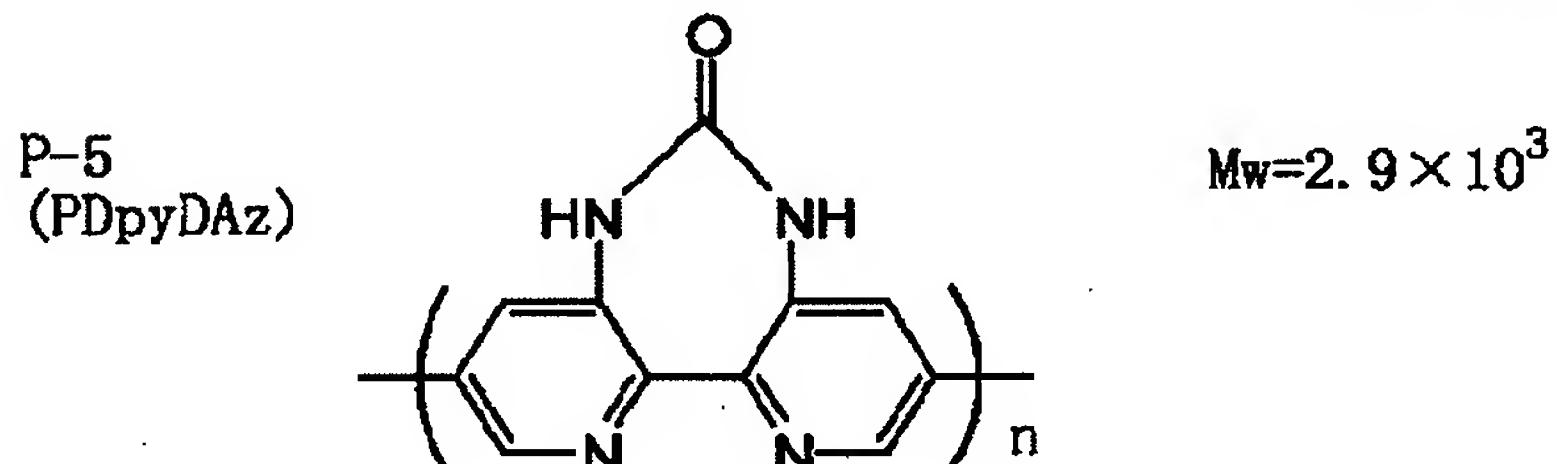
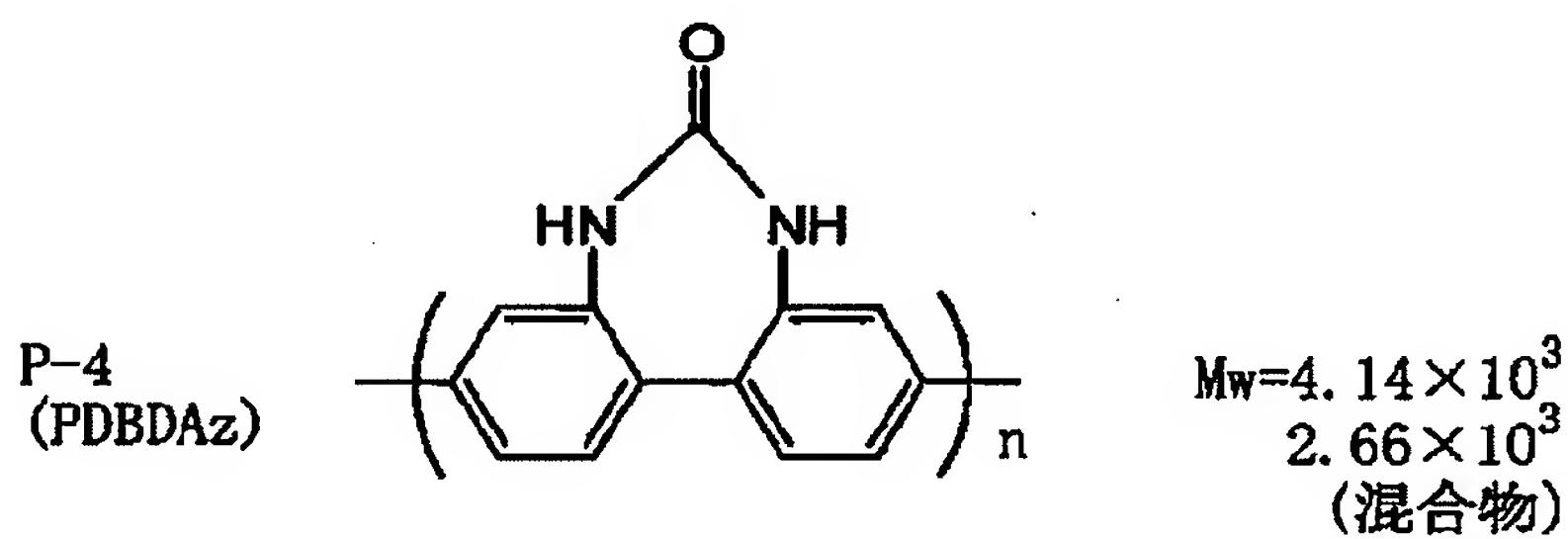
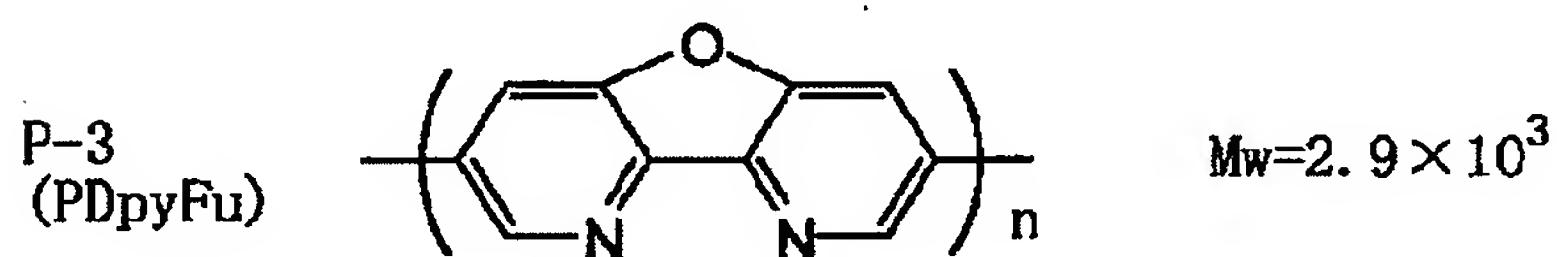
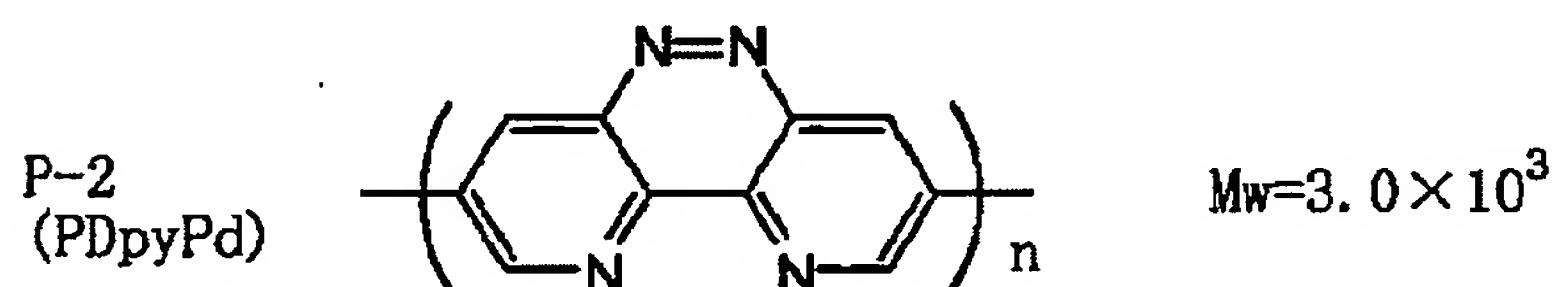
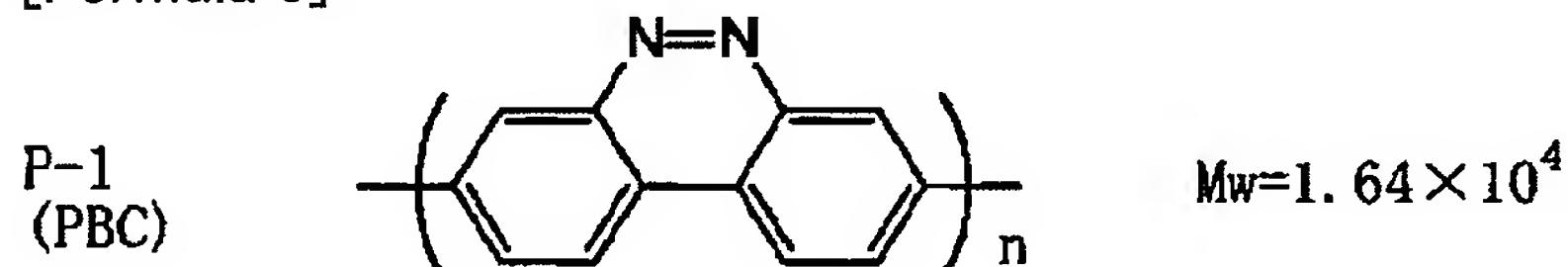


[0023] In a formula (2), X_1 , X_2 , R_1 , R_2 , k , and Y are a thing in a formula (1), and a thing of homonymy, and their desirable thing is also the same. n is a degree of polymerization and is 5–1000.

[0024] Although the good example of the high molecular compound of this invention is shown below, it is not limited to these. It combines and the weight average molecular weight M_w is shown. All end groups are H.

[0025]

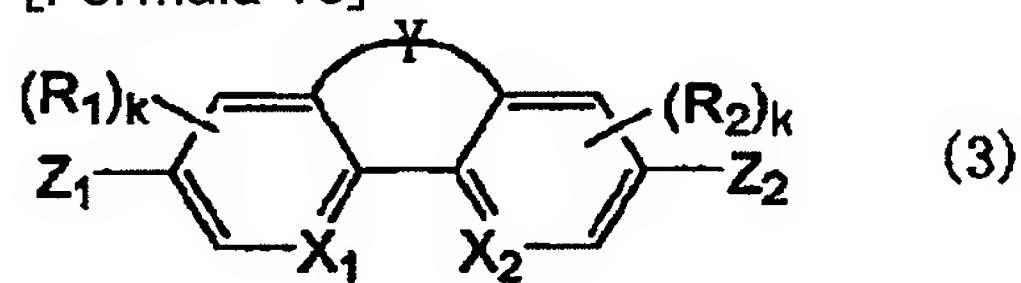
[Formula 9]



[0026] Such a high molecular compound is obtained by polymerizing while using as a starting material a dihalogen compound shown with a following formula (3) according to structure made into the purpose and carrying out dehalogenation of these.

[0027]

[Formula 10]



[0028] In a formula (3), X_1 , X_2 , R_1 , R_2 , k , and Y are a thing in a formula (1), and a thing of homonymy. Z_1 and Z_2 may be the same respectively, or may differ from each other, and express halogen. Cl, Br, I, etc. are mentioned as halogen expressed with Z_1 and Z_2 . The same thing of Z_1 and Z_2 is preferred, and their combination of Br(s), etc. are preferred.

[0029] The metal or metallic compounds which has dehalogenation ability is made to exist on the occasion of dehalogenation and a polymerization. Various things are mentioned as the metal or metallic compounds used for this invention. First, as metal, the metal which causes the C-C coupling reaction of reducing metal or an organic halogenated compound is desirable. For example, 14 group metals, such as 13 group metals, such as 12 group metals, such as transition metals, such as two group metals, such as one group metals, such as Li, Na, and K, Mg, and Ca, Ti and V, Cr, Fe, Co, nickel, and Cu, and Zn, aluminum, and Ga, and Sn, are mentioned. The catalyst which consists of other metal or metallic compounds may be used for these metal if needed (in the similar polymerization using Mg, the example which makes a nickel compound a catalyst is indicated at a ceremony (1) in the 46th volume of a magazine "polymers", and 68 pages (1997)). Although there is no restriction in particular as metallic compounds, the thing which makes the C-C coupling reaction of reducing metallic compounds or an organic halogenated compound cause is desirable, for example, a zero valent nickel compound, a zero valent palladium compound, etc. are mentioned. When using these zero valent metal compounds, such a zero valent metal compound itself may be used, and a divalent nickel compound, a divalent palladium compound, etc. may be added, and it may be made to generate using reducing agents, such as zinc Zn and hydrazine, in the system of reaction. As a form of homopolymerization accompanied by C-C joint generation, polymerization formation of a statement can be mentioned [Japanese Patent Application No. / No. 42428 / six to] using a zero valent nickel compound.

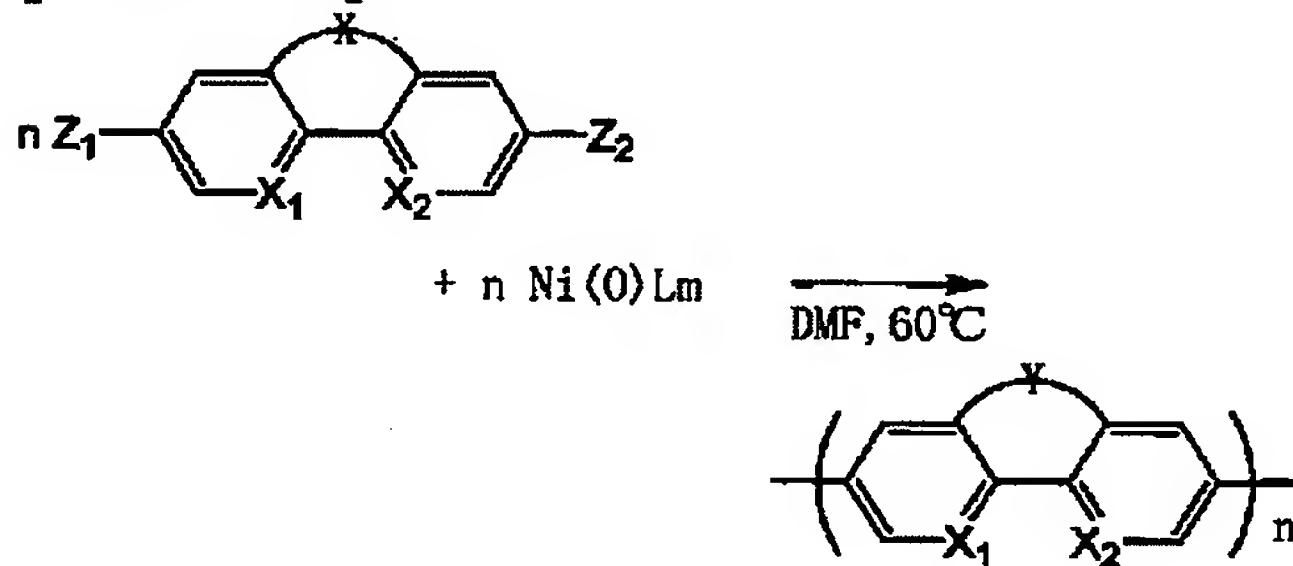
[0030] Copper or a zero valent nickel compound is preferred, and use of a zerovalent nickel complex (for example, bis(1,5-cyclo-octadiene)nickel:nickel(cod)₂) is preferred especially also in such.

[0031] What is necessary is just to perform such a reaction at temperature of about 60 ** using organic solvents, such as dimethylformamide (DMF), etc.

[0032] A reaction scheme in a case of obtaining a high molecular compound (however, $k=0$) of a formula (2) is shown below.

[0033]

[Formula 11]



Ni(0) Lm : 0価ニッケル錯体
(Ni(cod)₂と2,2'-ビピリジルとの混合物)

[0034] Thus, the high molecular compound obtained can be identified with ultimate analysis, an infrared absorption spectrum (IR), etc. A molecular weight is calculated by the gel permeation chromatograph (GPC) method.

[0035] The high molecular compound of this invention is an electronic receptiveness compound, and the use as a polymer material with electronic receptiveness, such as an organic electroluminescence device and an organic FET device, is expected. The thing of $X_1=X_2=N$ can

also expect the use as a polymers chelating agent to metal among the high molecular compounds of this invention.

[0036] Since an electrochemical reduction reaction accompanied by change of a color is shown, a high molecular compound of this invention can be used as electrochromic materials. It can also be used as an active material for cells using a oxidation reduction function. About these concrete application methods and gestalten, it applies to a publicly known thing correspondingly.

[0037]

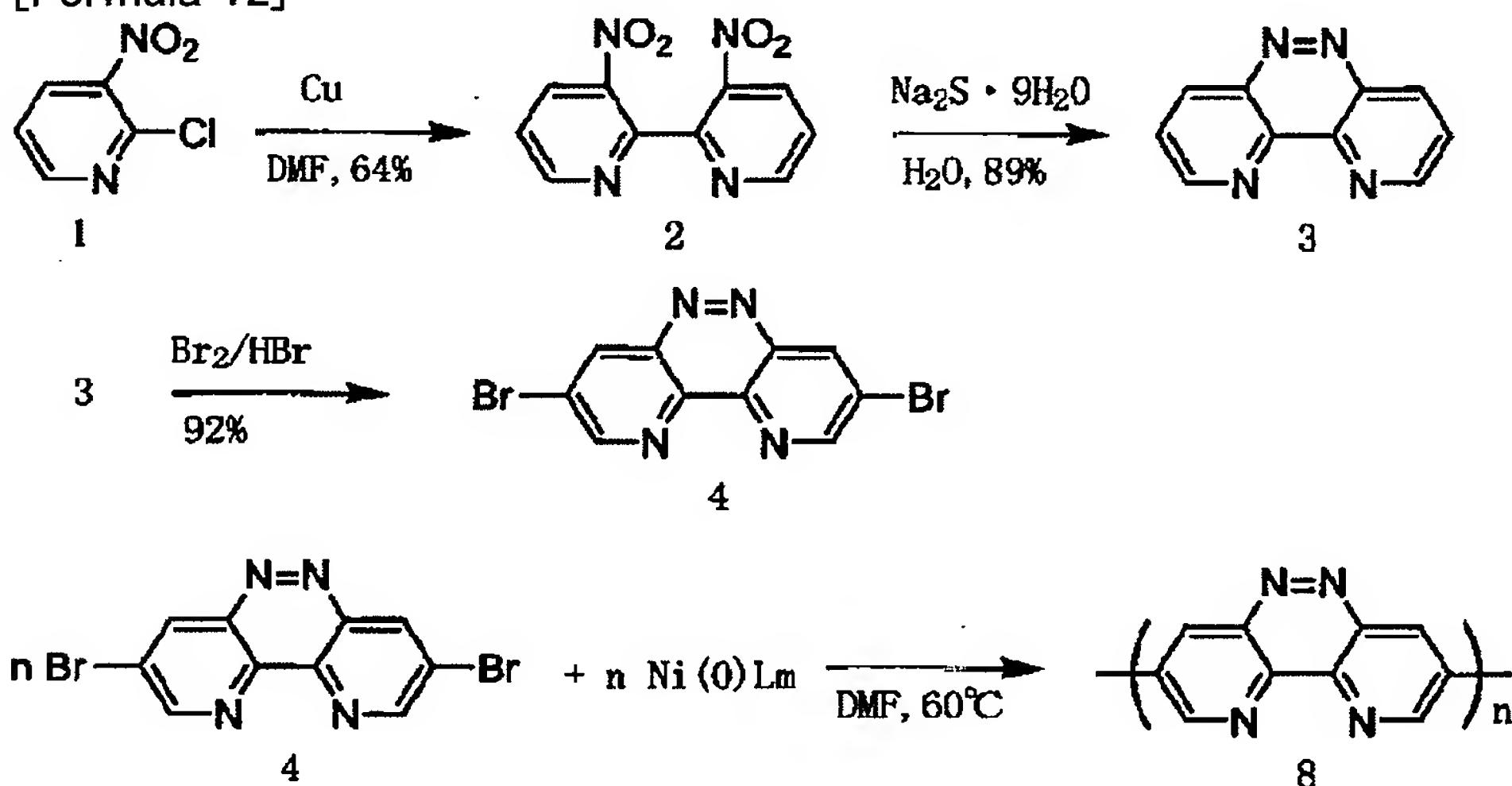
[Example] Hereafter, an example explains this invention concretely.

Example 1 (composition)

The reaction scheme of the synthetic high polymer P-2 of the high molecular compound P-2 (poly (3,2-c:2',3'-JIPIRIDO [e] pyridazine 3,8-diyl)) is shown below.

[0038]

[Formula 12]



[0039] 1) The synthetic 1-13,3-dinitro 2,2'-bipyridyl (2) of a monomer

2-chloro-3-nitropyridine (1), (10 g-63.1mmol), N,N-dimethylformamide (30cm³), and the end (12g) of copper bronze powder were agitated in the oil bath at 100 ** for 2 hours. The reaction mixture was filtered and the ammonia solution was added to the filtration thing. The sediment was filtered and silica gel column chromatography refined (eluent CHCl₃). It evaporated to dryness under the vacuum and the powder of the object of thin yellow was obtained (4.93 g, 64% of yield). Ultimate analysis, IR (the KBr method), and ¹HNMR performed identification.

1-2) JIPIRIDO [3, 2-c:2', and 3' - e] pyridazine (3)

The solution which dissolved Na₂S.9H₂O (2.2 g, 9.2mmol) for a 3,3'-dinitro 2,2'-bipyridyl (2), and (0.25 g, 1.0mmol) into water (7. 2cm³) was added, and it agitated at the room temperature for 4.5 hours. Chloroform (100cm³) extracted this solution twice, and the extract was washed with water, and it dried and evaporated to dryness. Bright yellow residue was *****ed from ethanol and the bright yellow needle crystal of the object was obtained (0.16 g, 89% of yield). Ultimate analysis, IR (the KBr method), and ¹HNMR performed identification.

1-3) 3 and 8 - a jib -- ROMOJI pyrid [3, 2-c:2', and 3' - e] pyridazine (4)

JIPIRIDO [3, 2-c:2', and 3' - e] pyridazine (3), (1.6-g, 8.6mmol), dark HBr (70cm³), and Br₂ (41.4 g, 259mmol) was agitated at 100 ** for 12 hours. The sediment was filtered after cooling to the room temperature, and it washed by water and ethanol. Silica gel column chromatography refined the sediment (eluent ethyl acetate). The powder of the object of thin yellow was obtained according to evaporation to dryness (2.7 g, 92% of yield). Ultimate analysis, IR (the KBr method), and ¹HNMR performed identification.

2) high molecular compound P-2: -- poly (3,2-c:2',3'-JIPIRIDO [e] pyridazine 3,8-diyl) and PDpyPd (8)

Add bis(1,5-cyclo-octadiene)nickel (0) nickel(cod)₂ (0.86, 3.1mmol) into dry DMF (20cm³) at a room temperature, and it is considered as a solution. A 2,2'-bipyridyl (0.41 g, 2.6mmol) and 1 and 5-cyclo-octadiene (1.45cm³, 11.8mmol) were added to this. After 1-hour churning, and 3 and 8 - a jib -- ROMOJI pyrid [3, 2-c:2', and 3' - e] pyridazine (4) and (0.41 g-1.21mmol) were added to the system of reaction. The mixture was made to react at 60-70 ** for 48 hours. To the room temperature, the mixture was added to the ammonia solution (500cm³) after cooling, and 1 evening churning was carried out. The filtered powder was washed with ** EDTA solution, warm water, diluted ammonia water, and methanol, vacuum drying was carried out at 100 ** for 15 hours, and PDPyPd (0.154 g, 70% of yield) of the object was obtained. The result of ultimate analysis is shown below. It is generally known that a 2,2'-bipyridine is a hydrate.

Actual measurement : C52.23%, H4.19%, N24.37% calculated value: (C₁₀H₄N₄ and 2.8H₂O)_n: C52.08%, the result of HN [4.20% of] 24.30% IR (the KBr method) -- JIPIRIDO [3, 2-c:2', and 3' - e] pyridazine (3), and 3 and 8 - a jib -- it is shown in drawing 1 with ROMOJI pyrid [3, 2-c:2', and 3' - e] pyridazine. Drawing 1 shows that the sharp peak of nu (C-Br) 1100 - near 900cm⁻¹ has disappeared by polymerization in a monomer.

[0040]Mw of this high molecular compound P-2 (PDPyPd) is calculated from GPC analysis of a DMF dissolution portion, and is 3.0x10³.

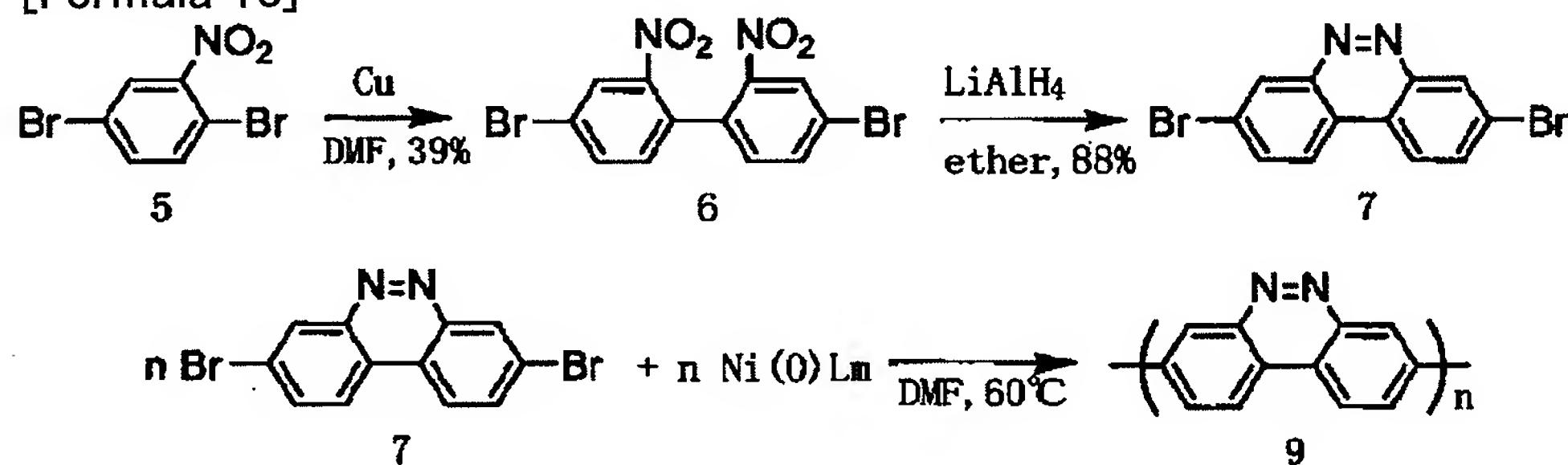
The intrinsic viscosity eta was 0.10dLg⁻¹ (inside of 30 ** and formic acid).

example 2 (composition)

The reaction scheme of the synthetic high polymer P-1 of the high molecular compound P-1 (poly (benzo [c] cinnoline 3,8-diyil)) is shown below.

[0041]

[Formula 13]



[0042]1) Synthetic 1-14,4'-dibromo-2,2'-dinitrobiphenyl (6) of a monomer

1,4-dibromo-2-nitrobenzene (5), and (12 g, 43mmol) in DMF (100cm³) were made to return with copper bronze (8.2g) for 4 hours. The reaction mixture was filtered and the ammonia solution was added to the filtration thing. The sediment was filtered and silica gel column chromatography refined (eluent CHCl₃ / hexane =1/1). It evaporated to dryness under the vacuum and the powder of the object of thin yellow was obtained (3.32 g, 39% of yield). Ultimate analysis, IR (the KBr method), and ¹HNMR performed identification.

1-2) 3,8-dibromobenzo [c] cinnoline (7)

4,4-dibromo-2,2'-dinitrobiphenyl (6), (1.2 g, 3.0mmol), dry ether (50cm³), and benzene (50cm³) were added to dry ether (70cm³) and the mixture of LiAlH₄. It agitated at the room temperature for 2 hours, warmed with the water bath for 15 minutes, and cooled after that. Water was added, superfluous LiAlH₄ was decomposed, the mixture was filtered, filtrate was evaporated, and separation refinement of the residue was carried out under chloroform using silica chromatography. The solvent was evaporated under the vacuum and the object of thin yellow was obtained (0.88 g, 88% of yield). It identified by ultimate analysis, IR (the KBr method), and ¹HNMR.

2) High molecular compound P-1 : poly (benzo [c] cinnoline 3,8-diyl), PBC (9)

Add bis(1,5-cyclo OKITA diene)nickel (0) nickel(cod)₂ (0.72, 2.6mmol) into dry DMF (20cm³) at a room temperature, and it is considered as a solution, A 2,2'-bipyridyl (0.34 g, 2.2mmol) and 1 and 5-cyclo-octadiene (1.3cm³, 10.2mmol) were added to this. 3,8-dibromobenzo [c] cinnoline (7), and (0.35 g, 1.0mmol) were added to the system of reaction after 1-hour churning. The mixture was made to react at 60-70 ** for 48 hours. To the room temperature, the mixture was added to the ammonia solution (500cm³) after cooling, and 1 evening churning was carried out. The filtered powder was washed with ** EDTA solution, warm water, diluted ammonia water, and methanol, vacuum drying was carried out at 100 ** for 15 hours, and PBC (0.18 g, about 100% of yield) of the object was obtained. The result of ultimate analysis is shown below. Since the thermal stability of this polymer is high, it is thought of that an actual measurement and a calculated value have a difference a little.

Actual measurement : C74.78%, H4.63%, N13.79%, Br0.0% calculated value:(C₁₂H₆N₂ and 0.85H₂O) :C74.49%, The result of HN [4.01% of] 14.48%IR (the KBr method) is shown in drawing 1 with 1,4-dibromo-2-nitrobenzene (5)4,4'-dibromo-2,2'-dinitrobiphenyl (6) and 3,8-dibromobenzo [c] cinnoline (7). Drawing 1 shows that the sharp peak of nu (C-Br) 1100 - near 900cm⁻¹ has disappeared by polymer-ization in a monomer.

[0043]Mw of this high molecular compound P-2 (PDpyPd) was calculated from GPC analysis of the DMF dissolution portion, and was 1.64x10⁴.

Example 3 (measurement)

The result of having investigated the solubility (25 **) over various solvents about the high molecular compound P-2 (PDpyPd) obtained in Examples 1 and 2 and P-1 (PBC) is shown in Table 1. PDpyPd from Table 1 DMF, dimethyl sulfoxide (DMSO), It turned out that it dissolves in part to a polar organic solvent like N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) and 1,3-dimethyl- 2-imidazolidine (DMI), and good solubility is shown to an acidic solvent like formic acid and sulfuric acid. On the other hand, probably because PBC had few N numbers, it was inferior in solubility also to any of an organic solvent and an acidic solvent compared with PDpyPd. THF in front is a tetrahydrofuran.

[0044]

[Table 1]

溶媒	PDpyPd	PBC
CF ₃ COOH	△	△△
H ₂ SO ₄	○	△
HCOOH	○	△
(CF ₃) ₂ CHOH	×	×
DMI	△△	△△
NMP	△△	△
DMF	△△	△△
DMSO	△△	△
THF	×	×
CHCl ₃	×	×

* ○ 可溶 △ 一部溶解 △△ やや溶解 × 不溶

[0045]Example 4 (measurement)

The spectrum of a visible ultraviolet absorption spectrum (UV-vis) and photoluminescence (PL) was measured about the high molecular compound P-2 (PDpyPd) obtained in Examples 1 and 2, and P-1 (PBC).

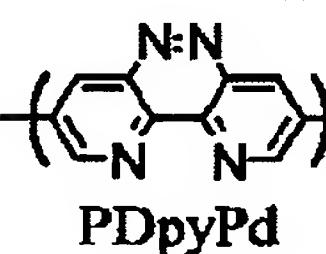
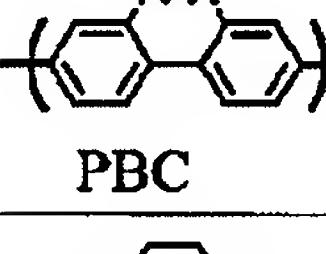
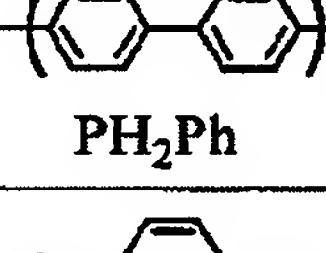
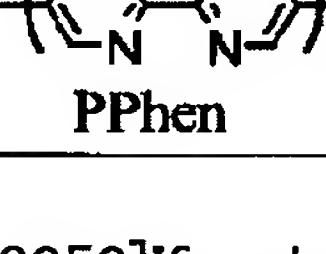
[0046]About PDpyPd, the visible ultraviolet absorption spectrum was measured in DMF and HCOOH, and this result was shown in drawing 3 and Table 2. PL was measured in DMF, was shown in drawing 5 about the excitation spectrum (Excitation shows among a figure), and the emission spectrum (Emission shows among a figure), and showed lambdamax in Table 2.

[0047]About PBC, the visible ultraviolet absorption spectrum was measured in DMSO and HCOOH, and this result was shown in drawing 4 and Table 2. PL was measured in DMSO, was shown in drawing 6 about the excitation spectrum and the emission spectrum, and showed lambdamax of luminescence in Table 2.

[0048]The data of poly (1,10-phenanthroline 3,8-Jill) and PPhen and the data of poly (dihydrophenanthroline 2,7-diyl) and PH₂Ph were written together to Table 2 for comparison.

[0049]

[Table 2]

	UV-vis 吸収		PL λ max(nm)	ハンドキャップ/eV(計算値)	
	λ max(nm)	吸収端(nm)		UV	PL
 PDpyPd	435 370	(DMF) (HCOOH)	495 460	500	2.5 2.7
 PBC	350 310,370	(DMSO) (HCOOH)	415 390	447 380,398	3.0 3.2
 PH ₂ Ph	361	(NMP)	—	—	—
 PPhen	382	(HCOOH)	410	413	3.0 3.0

[0050]If a visible ultraviolet absorption spectrum is considered, since an orthohydrogen exists in a biphenyl unit, it will be thought that steric exclusion exists and PBC and PH₂Ph will be considered that formation of pi-conjugated system which spreads along with a polymer chain is checked. It is thought that such a phenomenon is similarly produced since PDpyPD in formic acid and PPhen are protonated. On the other hand, in DMSO and DMF, PDpyPd was considered that such steric exclusion does not exist, and the absorption peak has shifted to the long wavelength side in the fact and such an organic solvent.

[0051]About PL, PDpyPd has lambdamax of luminescence in the long wavelength side compared with PBC. Although the calculated band gap was shown in Table 2 from the absorption end and PL (lambdamax) of the absorption spectrum, respectively, it turns out that the band gap of PDpyPd is [/ else] small about 0.5 eV.

[0052]Example 5 (measurement)

The high molecular compound P-2 (PDpyPd) obtained in Examples 1 and 2 and P-1 (PBC) are cyclic. The voltammetry (valve flow coefficient) was measured. It carried out in the CH₃CN solution (0.1mol/L) of [NEt₄] and [BF₄]⁻, and the cast film on a platinum plate was made into the test portion. A result is shown in drawing 7. The sweep rate of the inside a of a figure is 50mVs⁻¹.

b) and c are 100 mVs⁻¹ and, as for a, 2.3 – -2.1V (vs.Ag⁺/Ag), b, and c performed scanning in 0 – -2.5V (vs.Ag⁺/Ag).

As shown in a, in connection with the electrical change, change of the color of brown [brown / (darkbrown) / dark] (brown) was seen.

[0053]From drawing 7 c, a PBC film shows a reversible oxidation-reduction cycle, and a reduction peak (Epc) and an oxidation peak (Epa) are -2.02V and -1.82V (vs.Ag⁺/Ag), respectively.

These peaks support n-doping of PBC, and n-undoping.

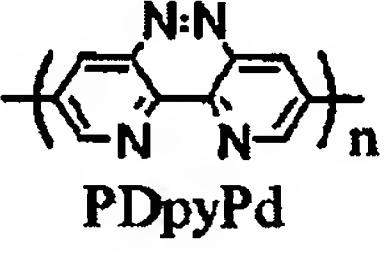
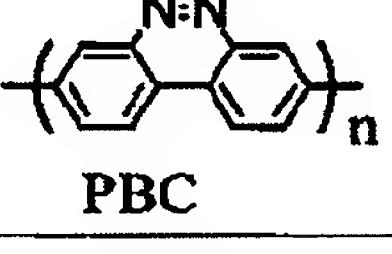
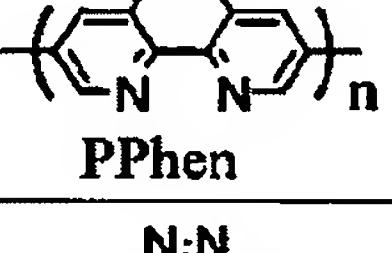
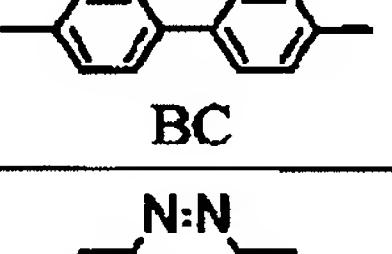
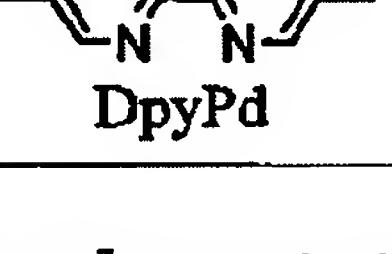
On the other hand, a PDpyPd film is scanning of 0 – –2.5V (vs. Ag^+/Ag), and it turns out that it has a peak corresponding to n-doping and n-undoping in 1.38V and 0.82V (vs. Ag^+/Ag). These results show that it originates in PDpyPd having imine nitrogen in a repetition constitutional unit at a two-piece excess compared with PPhen (refer to Epc of the after-mentioned table 3), and PBC, and is easier to be returned. On the other hand, although the reduction peak (-0.1V, -0.6V, -1.3V vs. Ag^+/Ag) of a three-stage is seen in valve flow coefficient measured in -2.1 – +2.3V about PDpyPd, –Coupling of the peak of 0.1V and -0.6V is carried out to the oxidation peak of 1.9V, and it turned out that it is what belongs to p-undoping peak of the p-dope PDpyPd of the 1.9V neighborhood.

[0054]valve flow coefficient data of DpyPd which are PDpyPd, PBC, PPhen and BC that is the monomers used as the raw material of PBC, and a monomer used as the raw material of PDpyPd also including the above data is gathered in Table 3. E_1^0 is reduction potential.

[0055]

[Table 3]

(0 → -2.5 → 0V)

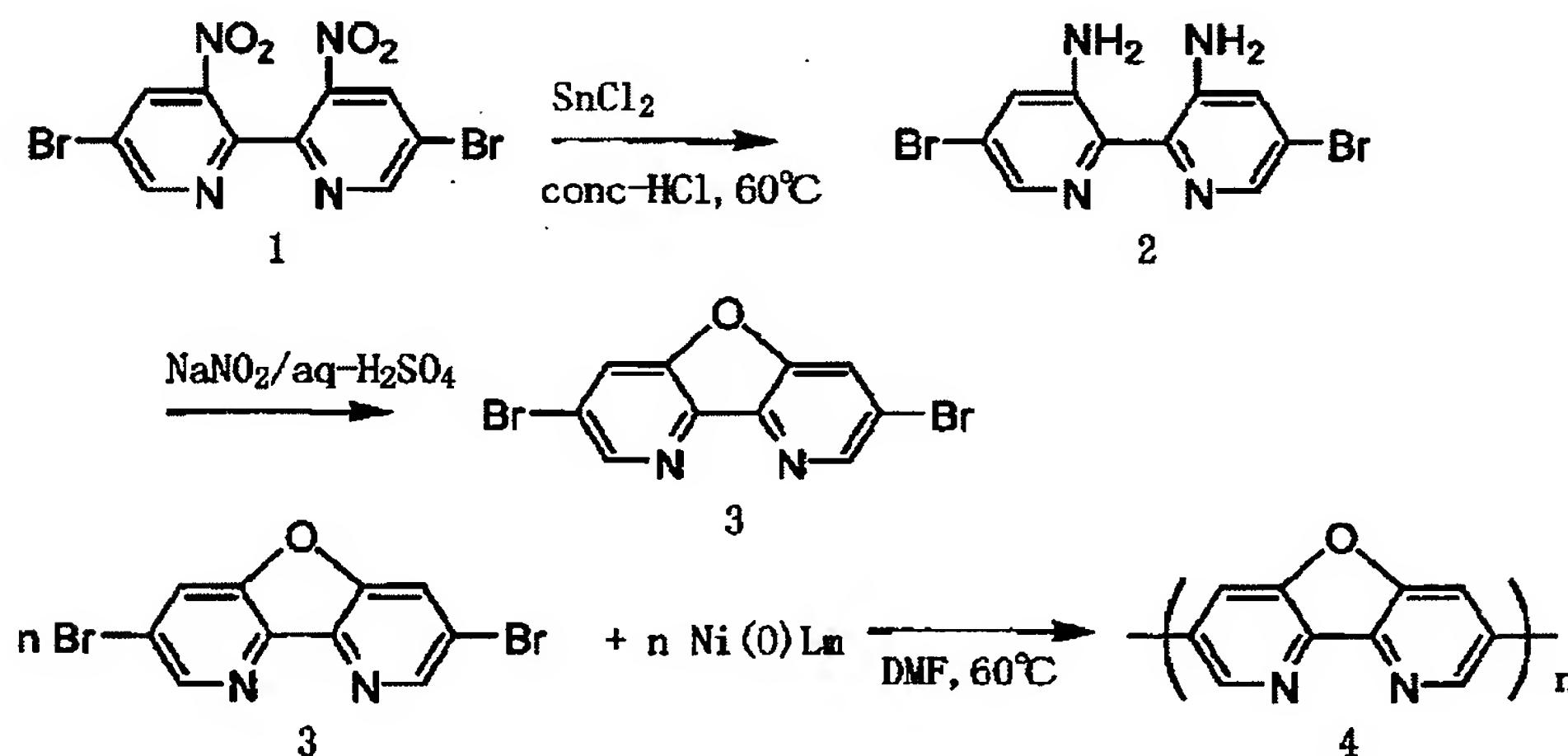
	酸化還元電位, V vs. Ag^+/Ag (CH_3CN)		
	Epc	Epa	E_1^0
	-1.38	-0.82	-1.10
PDpyPd			
	-2.02	-1.82	-1.92
PBC			
	-2.24	-1.98	-2.11
PPhen			
	-1.96	-1.86	-1.91
BC			
	-1.64	-1.60	-1.62
DpyPd	-2.34	-2.15	-2.25

[0056]Example 6 (composition)

The reaction scheme of the synthetic high polymer P-3 of the high molecular compound P-3 (poly (3,2-b:2',3'-JIPIRIDO [d] franc 3,7-diyl)) is shown below.

[0057]

[Formula 14]



[0058]1) The synthetic 1-13,3'-diamino-5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (2) of a monomer A 5,5-dibromo-3,3'-dinitro 2,2'-bipyridine (1) and (4.60 g-11.4mmol) were added to the dark HCl (40cm³) solution of SnCl₂ and 2H₂O (24.5 g, 106mmol), and were agitated at 60 ** for 2 hours. It cooled to the room temperature, and alkalized with the NaOH aqueous solution 20%, and chloroform extracted. The extract was rinsed and it dried by MgSO₄. Silica gel column chromatography (eluent chloroform) refined residue after solvent distilling off. The powder of the yellow object was obtained after solvent distilling off (3.88 g, 99% of yield). Ultimate analysis, IR (the KBr method), and ¹HNMR performed identification.

1-2) 3,7 - a jib -- a ROMOJI pyrid [3,2-b:2',3'-d] franc (3)

Dissolve a 3,3'-diamino-5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (2), and (0.52 g, 1.5mmol) in formic acid (2cm³) 80%, and to this at 0-5 **. The NaNO₂ (0.15 g-12.2mmol) solution of concentrated

sulfuric acid (1. 5cm³) was dropped. This mixture is agitated at 50-60 ** until a gas evolution is lost.

Then, it agitated for 10 minutes at 90 more **.

It alkalized with the NaOH aqueous solution 20%, chloroform extracted, and it dried by anhydrous MgSO₄. Silica gel column chromatography (eluent chloroform) refined residue after solvent distilling off. Distilling off of the solvent obtained the powder of the yellow object (0.12 g, 25% of yield). Ultimate analysis, IR (the KBr method), and ¹HNMR performed identification.

2) The high molecular compound P-3 (poly (3,2-b:2',3'-JIPIRIDO [d] franc 3,7-diyl)), PDpyFu (4) Add bis(1,5-cyclo OKITA diene)nickel (0) nickel(cod)₂ (0.25-0.91mmol) into dry DMF (20cm³) at a room temperature, and it is considered as a solution, A 2,2'-bipyridyl (0.12 g-0.77mmol) and 1 and 5-cyclo-octadiene (0. 43cm³, 350mmol) were added to this. After 10-minute churning and 3,7 - a jib -- a ROMOJI pyrid [3,2-b:2',3'-d] franc (3) and (0.114 g-0.35mmol) were added to the system of reaction. The mixture was made to react at 60-70 ** for 48 hours. To the room temperature, the mixture was added to the ammonia solution (500cm³) after cooling, and 1 evening churning was carried out. The filtered powder was washed with ** EDTA (EDTA, 2K⁺, and 2H₂O) solution, warm water, diluted ammonia water, and methanol, vacuum drying was carried out at 100 ** for 15 hours, and PDpyFu (0.44 g, 75% of yield) of the object was obtained. The result of ultimate analysis is shown below. It is generally known that a 2,2'-bipyridine is a hydrate.

Actual measurement : C64.11%, H3.49%, N15.14%, O14.20% calculated value:

(C₁₀H₄N₂O and 0.95H₂O)_n:C64.25%, the result of HO [N / 3.18% of / 14.99% of] 16.69%IR (the KBr method) -- 3,7 - a jib -- it is shown in drawing 8 with a ROMOJI pyrid [3,2-b:2',3'-d] franc.

Drawing 8 shows that the sharp peak of nu (C-Br) near 1074cm⁻¹ has disappeared by polymerization in a monomer.

[0059]Mw of this high molecular compound P-3 (PDpyFu) was calculated from GPC analysis of the DMF dissolution portion, and was 2.9×10^3 .

[0060]Example 7 (measurement)

About the high molecular compound P-3 (PDpyFu) obtained in Example 6, the solubility (25 ***) over various solvents was investigated. This result is shown in Table 4.

[0061]

[Table 4]

溶媒	PDpyFu
CF ₃ COOH	△
H ₂ SO ₄	○
HCOOH	○
DMI	×
NMP	△
DMF	△
DMSO	△
アセトン	×
CHCl ₃	×
MeOH	×

* ○ 可溶 △ 一部溶解 × 不溶

[0062]To a polar organic solvent like DMF, DMSO, and NMP, it dissolved in part, and PDpyFu was understood that it is meltable to an acidic solvent like formic acid and sulfuric acid.

[0063]Example 8 (measurement)

About the high molecular compound P-3 (PDpyFu) obtained in Example 6, the spectrum of a visible ultraviolet absorption spectrum (UV-vis) and photoluminescence (PL) was measured.

[0064]About PDpyFu, the visible ultraviolet absorption spectrum was measured in DMF and HCOOH, and this result was shown in drawing 9 and Table 5. PL was measured in DMF, was shown in drawing 10 about the excitation spectrum (Excitation shows among a figure), and the emission spectrum (Emission shows among a figure), and showed lambdamax in Table 5. In Table 5, the result of the visible ultraviolet absorption spectrum of DpyFu which is a monomer raw material of PDpyFu, and poly (pyridine- 2,5-diyl) Ppy and poly (2,2'-bipyridine 5,5'-diyl) PBpy is written together for comparison.

[0065]

[Table 5]

溶媒	PDpyFu	DpyFu	Ppy と PBpy
DMF	350	310	—
DMSO	350	—	—
NMP	355	—	—
HCOOH	410	330	370
H ₂ SO ₄	385	—	—
フタル酸	395	—	—

[0066]As for lambdamax of the visible ultraviolet absorption spectrum of PDpyFu, formic acid has become the long wavelength side from the inside of DMF. lambdamax in formic acid is in the long wavelength side rather than Ppy or PBpy. This is considered because pi-conjugated system spread with the condensation furan ring.

[0067]In the PDpyFu, lambdamax shifts to the 40-80-nm long wavelength side by formation of pi-conjugated system from the monomer DpyFu which serves as a raw material of PDpyFu in DMF, and it becomes the long wavelength side rather than the inside of an organic solvent in film state.

[0068]About PL, PL peak in DMF is 400 nm, and the blue light of the high quantum yield (absorbance 0.01) which results in 0.85 is obtained. PDpyFu in concentrated sulfuric acid shows

the remarkable quantum yield (absorbance 0.05) of 0.42.

[0069]Example 9 (measurement)

The high molecular compound P-3 (PDpyFu) obtained in Example 6 is cyclic. The voltammetry (valve flow coefficient) was measured. It carried out in the CH_3CN solution (0.10mol/L) of $[\text{NEt}_4]$ and $[\text{BF}_4]$, and the cast film on a platinum plate was made into the test portion. A sweep rate is 100 mVs^{-1} . A result is shown in drawing 11.

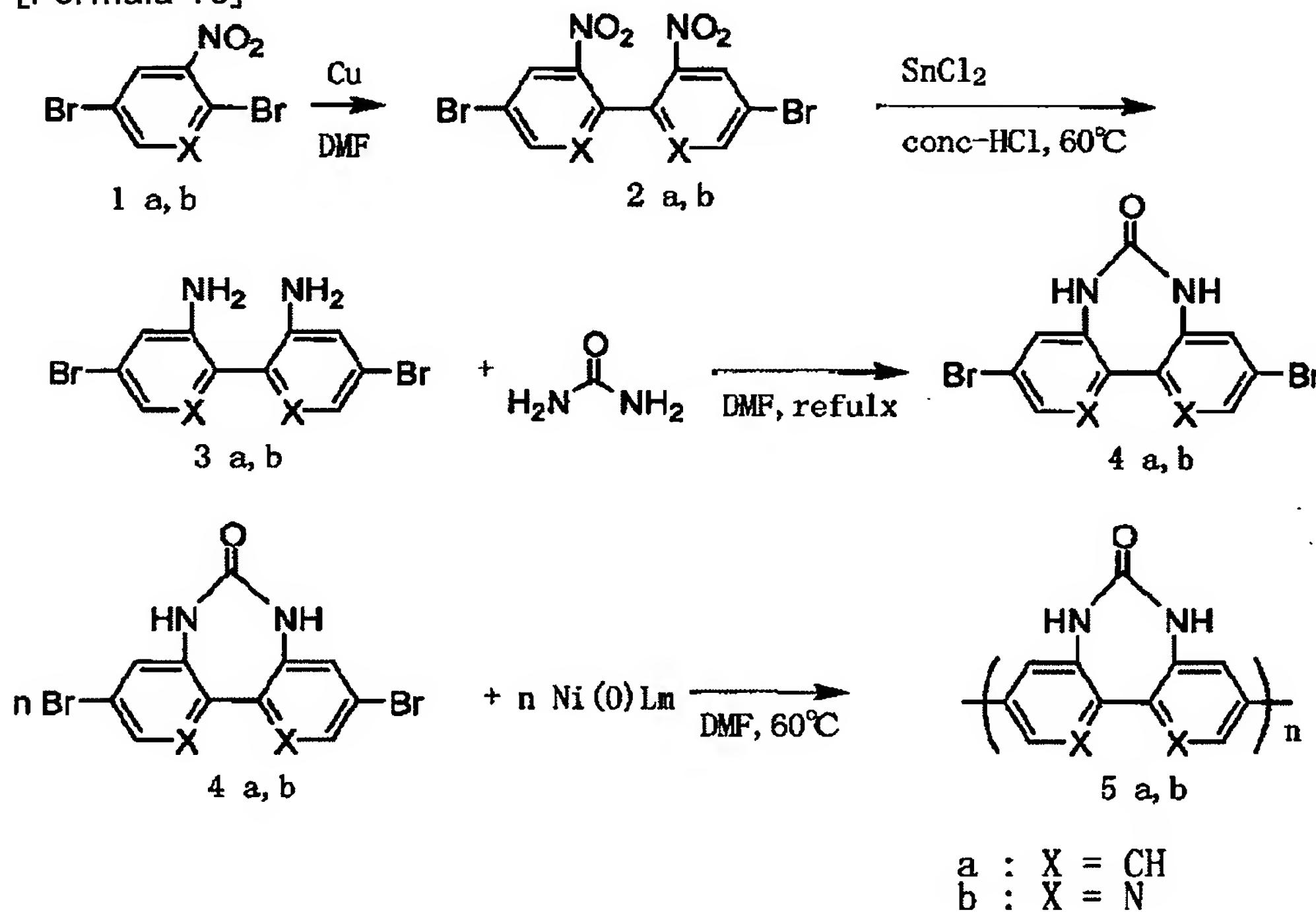
[0070]As shown in drawing 11 a, it has an oxidation-reduction cycle which a PDpyFu film has a reduction peak in -1.5V and -2.2V , and has an oxidation peak in -2.0V and -1.8V (vs. Ag^+/Ag). It was considered as scanning of $0.0 - -2.4\text{V}$. The reduction peak supports n-doping (doping levels 0.4V and 0.2V) of PDpyFu, and n-undoping. Although the doping level of the 1st cycle is 0.6V , it is smaller $0.2 - 0.3\text{V}$ than the 2nd cycle. As shown in drawing 11 a, in the oxidation field of $0.0 - +2.0\text{V}$, an oxidation peak exists in 1.3V and 1.6V , but it has disappeared in the 2nd cycle. In drawing 11 c, although $+2.0 - -2.4\text{V}$ (vs. Ag^+/Ag) are scanned, the 2nd n-doping peak and its undoping peak in -2.2V are small. On the other hand, 1st n-doping peak of -1.5V is divided into -1.9V and -1.6V , and it is thought that this is related to the large oxidation peak of $+0.5$ and $+1.4\text{V}$.

[0071]example 10 (composition)

The reaction scheme of the synthetic high polymer P-4 of the high molecular compound P-4 (poly (2,1-d:1',2'-dibenzo [f] diazepine 6-****- 3,9-diyl)) is shown below. The thing of the high molecular compound P-5 of the following Example 11 is also shown collectively.

[0072]

[Formula 15]



[0073]1) The synthetic 1-14,4'-dibromo- 2 of a monomer, 2'-dinitrophenyl (2a)

It compounded like 1-1 of Example 2.

1-2) 2,2'-diamino-dibromobiphenyl (3a)

4,4'-dibromo-2,2'-dinitrobiphenyl (2a) (2.8 g, 7.0mmol) was added to the dark HCl (30cm^3) solution of SnCl_2 and $2\text{H}_2\text{O}$ (15 g, 6.5mmol). This mixture was agitated at 60°C for 2 hours. After cooling to a room temperature, it alkalinized with the NaOH aqueous solution 20%, and chloroform extracted the mixture. The extract was rinsed and it dried by MgSO_4 (melting agent chloroform). Silica gel column chromatography refined residue after solvent distilling off. The powder of the

yellow object which is bluish by solvent distilling off obtained (2.1 g, 87% of yield). Ultimate analysis, IR (the KBr method), and ^1H NMR performed identification.

1-3) 3,7-dibromo dibenzo [2,1-d:1',2'-] [f] diazepine 6-one (4a)
2,2'-diamino-4,4'-dibromobiphenyl (3a) (0.51 g, 1.5mmol) and urea (0.30 g, 5.0mmol) were added to DMF (15cm³), and it flowed back for 12 hours. This mixture was cooled and it diluted with water (10cm³). When the sediment was filtered and rinsed and it dried under the vacuum, the powder of the white object was obtained (0.52 g, 95% of yield). Ultimate analysis, IR (the KBr method), and ^1H NMR performed identification.

2) High molecular compound P-4 : poly (2,1-d:1',2'-dibenzo [f] diazepine 6-****- 3,9-diyl), PDBDAz (5a)

Add bis(1,5-cyclo OKITA diene)nickel (0) nickel(cod)₂ (0.93 g, 3.4mmol) into dry DMF (40cm³) at a room temperature, and it is considered as a solution, A 2,2'-bipyridyl (0.47 g, 3.0mmol) and 1 and 5-cyclo-octadiene (1. 7cm³, 14mmol) were added to this. 3,9-dibromo dibenzo diazepine 6-one (4a) (0.50 g, 1.4mmol) was added to the system of reaction after churning for 10 minutes. The mixture was made to react at 60-70 ** for 48 hours. To the room temperature, the mixture was added to the ammonia solution (500cm³) after cooling, and 1 evening churning was carried out. The filtered powder was washed with ** EDTA (EDTA, 2K⁺, and 2H₂O) solution, warm water, diluted ammonia water, and methanol, vacuum drying was carried out at 100 ** for 15 hours, and PDBDAz (0.26 g, 91% of yield) of the object was obtained. The result of ultimate analysis is shown below.

Actual measurement : C72.58%, H4.97%, N12.73%, O9.16% calculated value:(C₁₃H₈N₂O and 0.41H₂O)_n:C72.42%, The result of HO [N / 4.12% of / 12.99% of] 10.46%IR (the KBr method) is shown in drawing 12 with 3,9-dibromo dibenzo diazepine 6-one. Drawing 12 shows that the sharp peak of nu (C-Br) 1100 - near 900cm⁻¹ has disappeared by polymer-ization in a monomer.

[0074]The 2 type curve of 4:6 was obtained from GPC analysis of the DMF dissolution portion with the peak area, and Mw of this high molecular compound P-4 (PDBDAz) was calculated with 4.14x10³ and 2.66x10³ corresponding to this.

[0075]Example 11 (composition)

High molecular compound P-5: A poly (3,2-d:2',3'-JIPIRIDO [f] diazepine 6-****- 3,9-diyl) synthetic reaction scheme is as above-mentioned.

1) The synthetic 1-13,3'-diamino-5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine of a monomer (3b)

It compounded like 1-1 of Example 6.

1-2) 3,9 - a jib -- ROMOJI pyrid [3,2-d:2',3'-] [f] diazepine 6-one (4b)

A 5,5'-dibromo-3,3'-diamino-2,2'-bipyridine (3b) (0.18 g-0.52mmol) and urea (0.22 g, 3.7mmol) were added to DMF (5cm³), and it flowed back for 12 hours. This mixture was cooled and it diluted with water (10cm³). When the sediment was filtered and rinsed and it dried under the vacuum, the powder of the object of ***** was obtained (0.19 g, 100% of yield). Ultimate analysis, IR (the KBr method), and ^1H NMR performed identification.

2) The high molecular compound P-2 (poly (3,2-d:2',3'-JIPIRIDO [f] diazepine 3,9-diyl)), PDpyDAz (5b)

Add bis(1,5-cyclo OKITA diene)nickel (0) nickel(cod)₂ (0.28, 1.0mmol) into dry DMF (15cm³) at a room temperature, and it is considered as a solution, A 2,2'-bipyridyl (0.14 g, 0.9mmol) and 1 and 5-cyclo-octadiene (0. 51cm³, 4.1mmol) were added to this. After churning during 10 minutes, and 3,9 - a jib -- ROMOJI pyrid [3,2-d:2',3'-] [f] diazepine 6-one (4b) (0.15 g-0.41mmol) was added to the system of reaction. The mixture was made to react at 60-70 ** for 48 hours. To the room temperature, the mixture was added to the ammonia solution (500cm³) after cooling, and 1 evening churning was carried out. The filtered powder was washed with ** EDTA (EDTA, 2K⁺, and 2H₂O) solution, warm water, diluted ammonia water, and methanol, vacuum drying was carried

out at 100 ** for 15 hours, and PDPyDAz (0.025 g, 30% of yield) of the object was obtained. The result of ultimate analysis is shown below. It is generally known that a 2,2'-bipyridine is a hydrate.

Actual measurement : C56.42%, H3.95%, N23.56%, O17.05% calculated value:(C₁₁H₆N₄O and 1.4H₂O)_n:C56.12%, the result of HO [N / 3.77% of / 23.80% of] 16.31%IR (the KBr method) -- 3,9 - a jib -- it is shown in drawing 13 with ROMOJI pyrid [3,2-d:2',3'-] [f] diazepine 6-one. Drawing 13 shows that the sharp peak of nu (C-Br) 1100 - near 900cm⁻¹ has disappeared by polymerization in a monomer.

[0076]Mw of this high molecular compound P-5 (PDpyDAz) was calculated from GPC analysis of the DMF dissolution portion, and was 2.9x10³.

[0077]Example 12 (measurement)

The solubility (25 **) over various solvents was investigated about the high molecular compound P-4 (PDBDAz) obtained in Examples 10 and 11, and P-5 (PDpyDAz). This result is shown in Table 6.

[0078]

[Table 6]

溶媒	PDBADz	PDpyADz
CF ₃ COOH	△	○
H ₂ SO ₄	△	○
HCOOH	△	○
DMI	△	○
NMP	△	○
DMF	△	○
DMSO	△	○
アセトン	×	×
CHCl ₃	×	×
MeOH	×	×

* ○ 可溶 △ 一部溶解 × 不溶

[0079]It is a grade dissolved in part also to any of a polar organic solvent (DMF, DMSO, NMP, DMI) and an acidic solvent (formic acid, sulfuric acid) so that clearly from Table 6, but PDpyDAz originates in two imine nitrogen and shows good solubility also to any of a polar organic solvent and an acidic solvent.

[0080]Example 13 (measurement)

The spectrum of a visible ultraviolet absorption spectrum (UV-vis) and photoluminescence (PL) was measured about the high molecular compound P-4 (PDBDAz) obtained in Examples 10 and 11, and P-5 (PDpyDAz).

[0081]About PDBDAz, the visible ultraviolet absorption spectrum was measured in DMF and HCOOH, and this result was shown in drawing 14 and Table 7. PL was measured in DMF and shown in drawing 17 about the excitation spectrum (Excitation shows among a figure), and the emission spectrum (Emission shows among a figure).

[0082]About PDpyDAz, the visible ultraviolet absorption spectrum was measured by the inside of DMSO and HCOOH, or the shape of film (Film), and this result was shown in drawing 15 and Table 7. PL was measured in DMF and shown in drawing 18 about the excitation spectrum and the emission spectrum.

[0083]lambda_{max} of the visible ultraviolet absorption spectrum of DBrDpyAz of the monomer used as the raw material of DBrDBDAz of the monomer used as the raw material of PDBDAz and PDpyDAz was written together to Table 7 for comparison.

[0084]

[Table 7]

溶媒	(λ max(nm))			
	PDBDAz	PDpyDAz	DBrDBDAz	DBrDpyDAz
DMF	345	365	310	330
DMSO	—	365	—	—
NMP	355	—	—	—
HCOOH	320	430	305	390
フィルム	420	400	—	—

[0085]A visible ultraviolet absorption spectrum is described. In the direction in HCOOH, by PDpyDAz, lambdamax is on the long wavelength side to lambdamax being on the short wavelength side from the inside of DMF in PDBDAz in the direction in HCOOH. Such a tendency is the same also in each monomer. Since two imine nitrogen and urea units exist in a single system, by PDpyDAz, this in HCOOH, As shown in drawing 16, in addition to the hydrogen bond same A type [the] as the inside of an organic solvent, the new intermolecular hydrogen bridge by hydrogenation of imine nitrogen generates, the smoothness of a polymer chain increases, and it thinks because pi-conjugated system is expanded. Therefore, it is larger than long-wavelength-izing by the difference in the corresponding solvent of a monomer. Like poly (pyridine-2,5-diyl) or poly (2,2'-bipyridine 5,5'-diyl), long wavelength-ization in HCCO is not seen with a high molecular compound without a urea unit. But [so] compared with an organic solvent, long-wavelength-izing does not have measurement with a film, either.

[0086]About PL, PL peak of 455 nm and PDpyDAz of PL peak of PDBDAz was 480 nm, and PDBDAz was [0.51 and PDpyDAz of the quantum yield] 0.34.

[0087]Example 14 (measurement)

The high molecular compound P-4 (PDBDAz) obtained in Examples 1 and 2 and P-5 (PDpyDAz) are cyclic. The voltammetry (valve flow coefficient) was measured. It carried out in the CH_3CN solution (0.1mol/L) of $[\text{NEt}_4]$ and $[\text{BF}_4]$, and the cast film on a platinum plate was made into the test portion. A sweep rate is 100 mVs^{-1} . A result is respectively shown in drawing 19 and 20.

[0088]First, when a PDBDAz film is made to scan in $0.0 - -2.0\text{V}$ (vs. Ag^+/Ag) as shown in drawing 19 a, The reversible oxidation-reduction cycle which has a reduction peak in -1.4V and has an oxidation peak in -1.1V is shown, and each peak corresponds to n-doping of PDBDAz, and n-undoping respectively. Although the doping level of the 1st cycle is 1.0V , in the 2nd cycle, it decreases to $0.5-0.6\text{V}$.

[0089]As shown in drawing 19 b, in the oxidation side of $0\text{V} - +1.5\text{V}$, an oxidation peak exists in 0.4V and 1.2V , and, probably it is thought respectively that it is based on amine nitrogen and a PPP (poly para-phenylene) skeleton. Most of these peaks disappears from the 2nd cycle.

[0090]If it scans in $+1.5 - -2.0\text{V}$ as shown in drawing 19 c, the reversible oxidation reduction peak corresponding to n-doping and n-undoping will be seen with the doping level of $0.5-0.6\text{V}$ of drawing 19 a and homotopic. However, the oxidation peak of 1.2V is still irreversible.

[0091]When a PDpyDAz film is made to scan in $0.0 - -1.7\text{V}$ (vs. Ag^+/Ag) as shown in drawing 20 a, The reversible oxidation-reduction cycle which has a reduction peak in -1.4V and has an oxidation peak in -1.1V is shown, and each peak corresponds to n-doping of PDpyDAz, and n-undoping respectively. Although the doping level of the 1st cycle is 0.4V , in the 2nd cycle, it decreases to $0.2-0.3\text{V}$.

[0092]As shown in drawing 20 b, in the oxidation side of $0\text{V} - +1.0\text{V}$, an oxidation peak exists in 0.4V and 1.2V , and, probably it is thought respectively that it is based on amine nitrogen and a poly pyridine skeleton. Most of these peaks disappears from the 2nd cycle.

[0093]As shown in drawing 20 c, when it scanned in $+1.0 - -1.7\text{V}$, the oxidation peak according to an amino group to 0.4V and 0.1V and its doping peak of drawing 20 b and homotopic were seen. Respectively, the peak corresponding to n-doping and n-undoping has shifted for Masakata so that the peak of -1.1V and $+0.1\text{V}$ may be given.

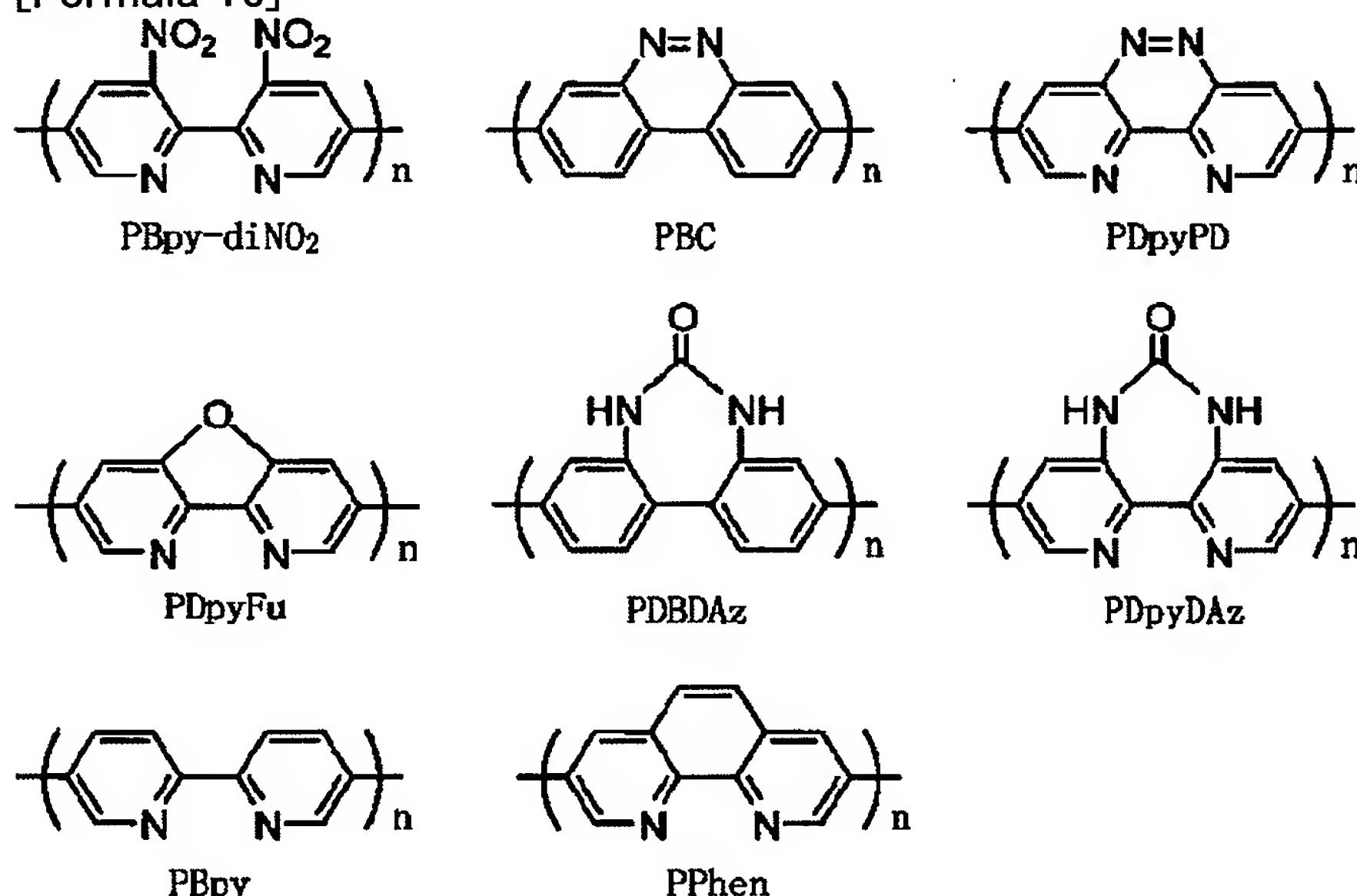
[0094]Example 15 (oxidation reduction characteristic)

The oxidation reduction characteristics of the following high molecular compounds also including

the high molecular compound (polymer) compounded in Examples 1, 2, 6, 10, and 11 were compared.

[0095]

[Formula 16]



[0096] E_1^0 (reduction potential) of the monomer used as the above-mentioned polymer and its raw material, Epc, and Epa(s) also including a thing as stated above are shown in Table 8. Polymer is film state as above-mentioned, and it asks for a monomer from cyclic voltammetry (valve flow coefficient) as a solution.

[0097]

[Table 8]

ポリマー	Epc	Epa	E_1^0	モノマー	Epc	Epa	E_1^0
PDpyPd	-1.38	-0.82	-1.10	DpyPd	-1.64	-0.60	-1.62
PDpyFu	-1.50	-1.00	-1.25	—	—	—	—
PDBDAz	-1.40	-1.10	-1.25	—	—	—	—
PDpyDAz	-1.40	-1.10	-1.25	—	—	—	—
PBpy-diNO ₂	-1.50	-1.30	-1.40	—	—	—	—
PBC	-2.02	-1.82	-1.92	BC	-1.96	-1.86	-1.91
PPhen	-2.24	-1.98	-2.11	Phen	—	—	-2.12 ^a
PBpy	-2.36	-2.00	-2.18	Bpy	—	—	-2.19 ^a
							(-1.94) ^b

^aV vs. Ag/AgCl (KCl 饱和溶液)

^bV vs. SCE (DMF)

[0098] The average value of the potential of a reduction peak (n-doping) and an oxidation peak (n-undoping) is considered to be E_1^0 .

[0099] EA (electron affinity) of the repetition constitutional unit (monomeric unit) which is a calculated value of the energy level of LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) by MOPAC (parameter AM1) is shown in Table 9. MOPAC calculation was performed using the CAChe system.

[0100]

[Table 9]

モノマー	EA/eV
Bpy	0.37
DBDAz	0.41
Phen	0.84
DpyDAz	0.88
DpyFu	0.93
BC	0.93
DpyPd	1.27
Bpy-diNO ₂	1.52

[0101]The relation of E_1^0 of polymer to EA of a monomeric unit is shown in drawing 21 about three sorts of similar polymer. Drawing 21 shows that there is a straight-line relation to E_1^0 and EA ($E_1^0 = \rho_1 \text{ and } EA + a_1$, $\rho_1 = 2.37$, $a_1 = -4.11 \text{ V}$).

[0102]The relation of E_1^0 of polymer to E_1^0 of a monomeric unit is shown in drawing 22 about the same polymer as drawing 21. From drawing 22, it turns out that straight-line relations are shown, and the relation of $E_1^0(\text{polymer}) = \rho_2 - E_1^0(\text{monomer}) + a_2$, $\rho_2 = 2.07$, and $a_2 = 2.19 \text{ V}$ is shown. This result shows depending for reduction ability on the electronic competence of a monomeric unit. However, by other polymer, probably in order to be based on the difference on structure, linearity was not shown.

[0103]Next, IP (ionization potential) of the polymer shown in Table 10 and a monomeric unit was calculated from measurement of UPS (UV spectroscopy). This value is shown in Table 10.

[0104]

[Table 10]

ポリマー	IP/eV	モノマー
PBpy	5.90	Bpy
PDpyFu	5.81	DpyFu
PDpyPd	5.61	DpyPd
PBC	5.40	BC
PBpy-diNO ₂	5.61	Bpy-diNO ₂

[0105]Although the relation of IP (IP_M) to the monomeric unit of polymer IP (IP_P) was shown in drawing 23, it turns out that straight-line relations are shown ($IP_P = \rho_3 \text{ and } IP_M + a_3$, $\rho_3 = 2.299$, $a_3 = -6.77 \text{ V}$).

[0106]IP of polymer of Table 10 corresponds to HOMO (highest occupied molecular orbital). On the other hand, the absorption end of a visible ultraviolet absorption spectrum and lambda_{max} of photoluminescence support the band gap. The band structure of polymer is acquired from the band gap calculated from the absorption end of HOMO energy level and a visible ultraviolet absorption spectrum. The band gap calculated from EA of polymer, IP, and the absorption end is shown in Table 11. Band structure is shown in drawing 24.

[0107]

[Table 11]

ポリマー	バンドギャップ ^a /eV(nm)	IP ^b /eV	EA ^c /eV
PBC	2.99(415)	5.40	2.41
PDpyPd	2.51(495)	5.61	3.10
PBpy-diNO ₂	2.53(490)	5.61	3.08
PDpyFu	3.10(400)	5.81	2.71
PDBDAz	3.22(385)	—	—
PDpyDAz	2.64(470)	—	—

a 吸収端（可視紫外吸収スペクトル）からの計算値

b 測定値

c イオン化ポテンシャル-バンドギャップ

[0108]

[Effect of the Invention] According to this invention, pi conjugate polymer compound with new electronic receptiveness is obtained. These can expect the use as polymers functional materials, such as an organic electroluminescence device and an organic FET device. It can be used as electrochromic materials or an active material for cells.

[Translation done.]

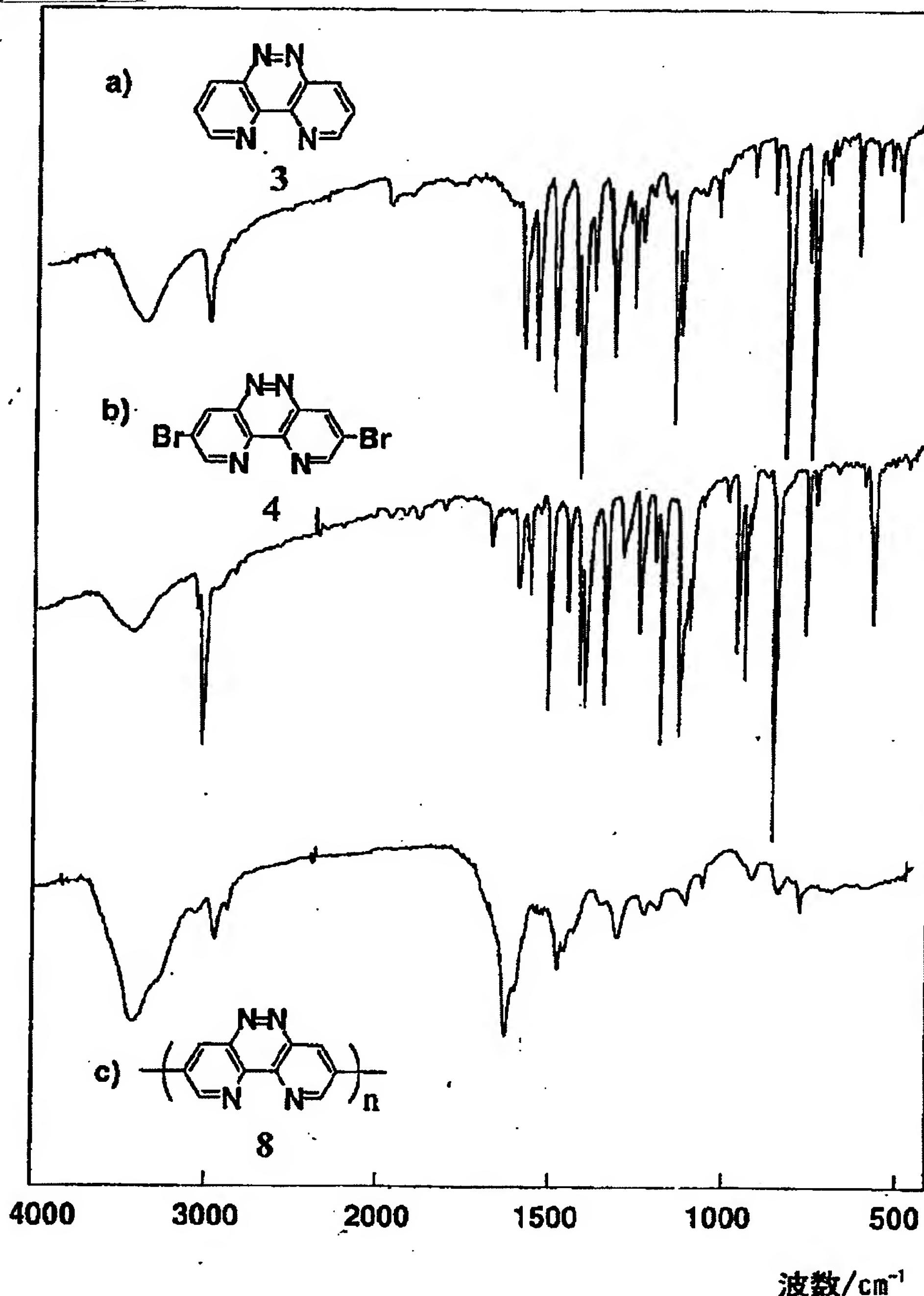
* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

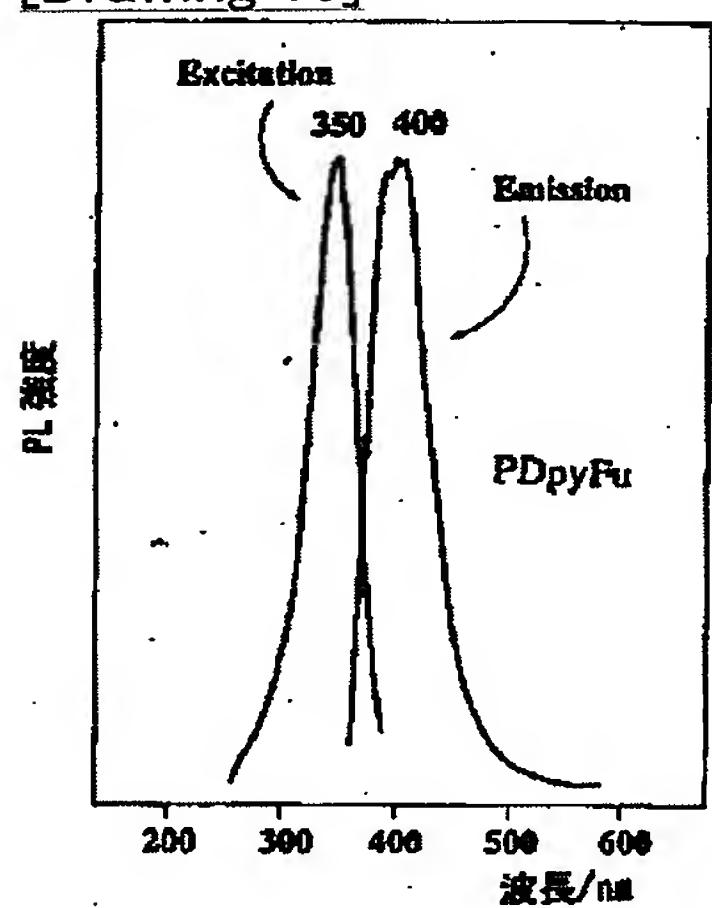
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

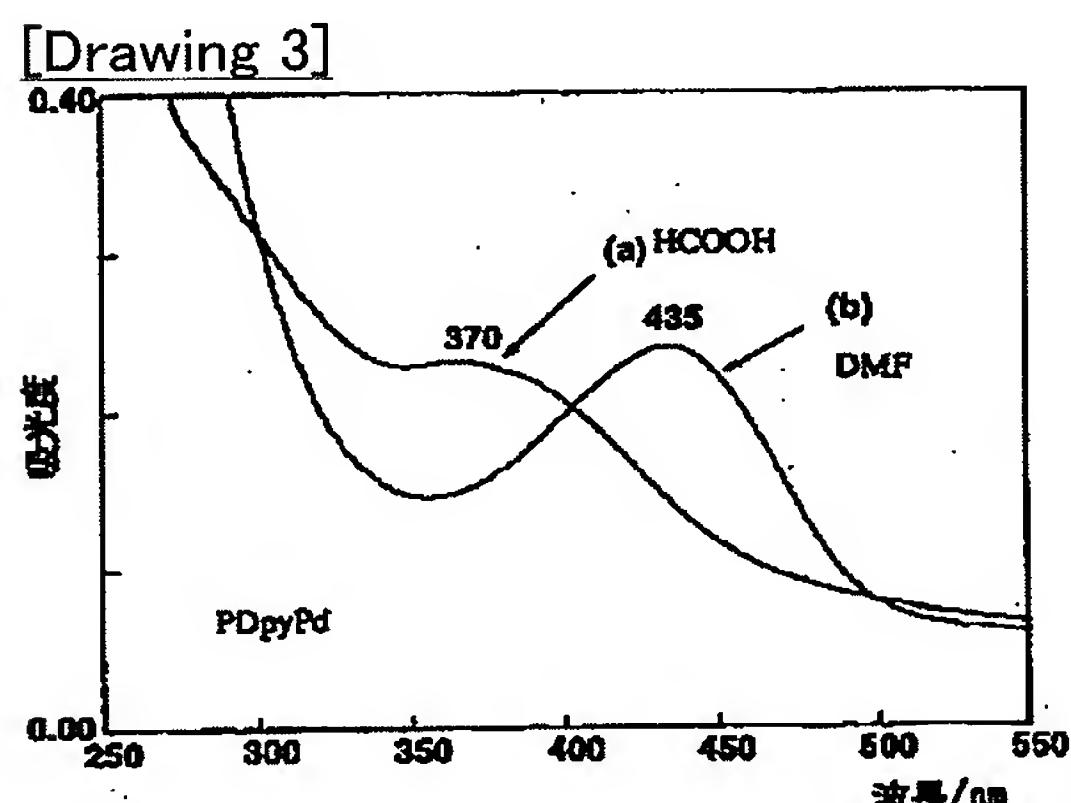
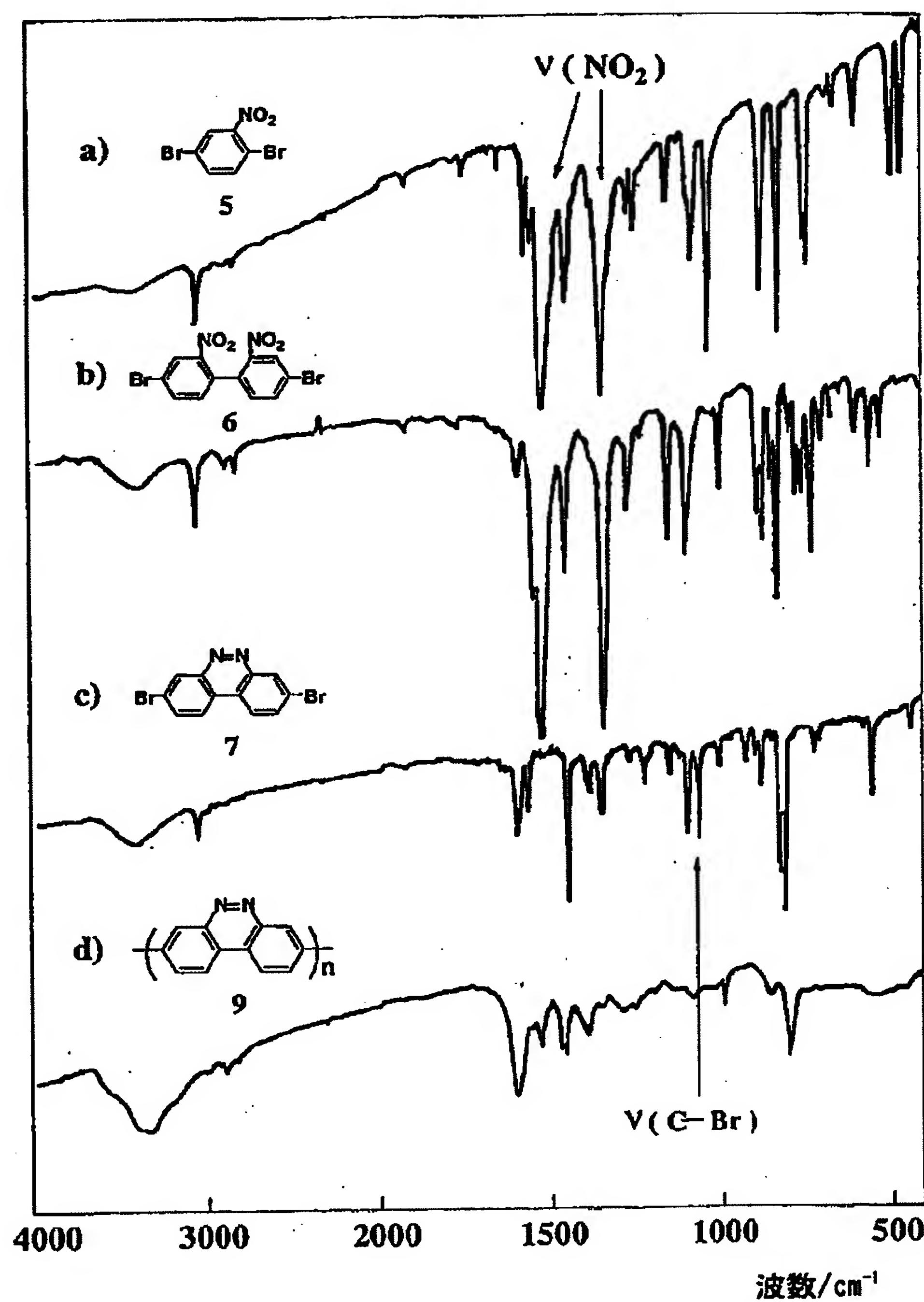
[Drawing 1]

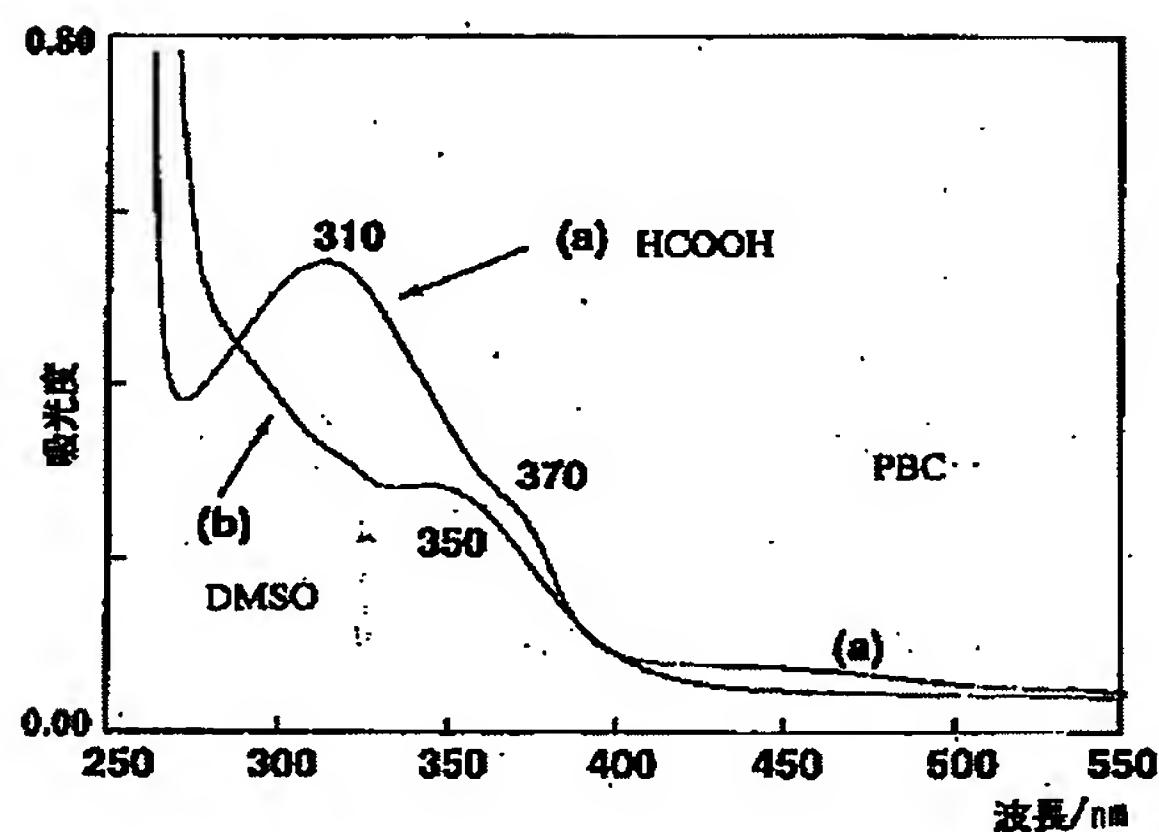


[Drawing 10]

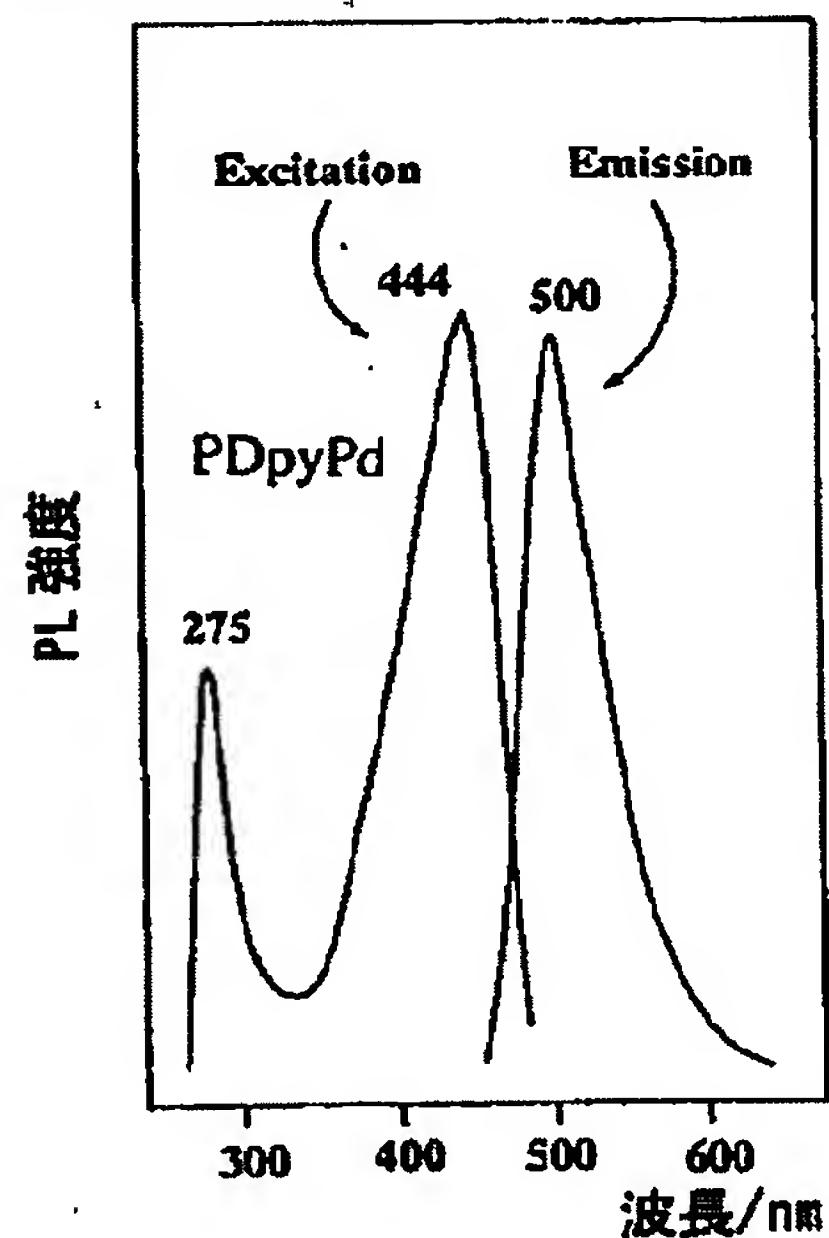


[Drawing 2]

**[Drawing 4]**



[Drawing 5]



[Drawing 6]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-284862

(P2002-284862A)

(43)公開日 平成14年10月3日 (2002.10.3)

(51)Int.Cl.⁷

C 08 G 61/12

H 01 M 4/60

H 05 B 33/14

識別記号

F I

テ-マコ-ト*(参考)

C 08 G 61/12

3 K 0 0 7

H 01 M 4/60

4 J 0 3 2

H 05 B 33/14

B 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全25頁)

(21)出願番号

特願2001-86128(P2001-86128)

(22)出願日

平成13年3月23日 (2001.3.23)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(71)出願人 000179878

山本 隆一

神奈川県横浜市都筑区荏田南4丁目26番18号

(72)発明者 山本 隆一

神奈川県横浜市都筑区荏田南4-26-18

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

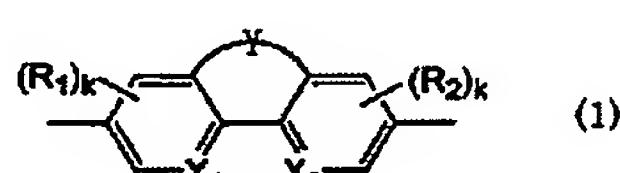
(54)【発明の名称】 高分子化合物およびその製造方法と使用法

(57)【要約】

【課題】 新規な電子受容性の高分子化合物と、その製造方法および使用法を提供する。

【解決手段】 下記式(1)で示される構造を主鎖内に持つ高分子化合物。

【化17】

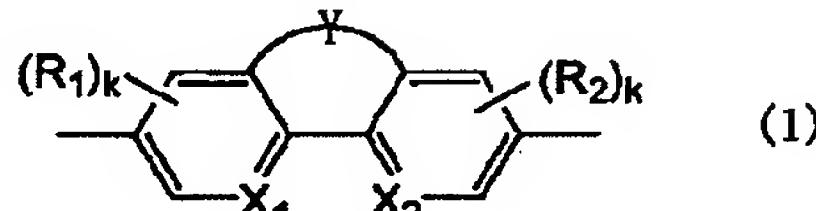


[式(1)において、X₁およびX₂は、各々、同一でも異なるものであってもよく、ベンゼン環を構成する炭素、またはピリジン環を構成する窒素を表す。R₁およびR₂は、各々、同一でも異なるものであってもよく、置換基を表す。kはX₁およびX₂がベンゼン環を構成するときは0、1、2または3であり、ピリジン環を構成するときは0、1または2である。Yは、5~7員のヘテロ環を完成させるための原子または原子群を表す。]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)で示される構造を主鎖内に持つ高分子化合物。

【化1】



[式(1)において、X₁およびX₂は、各々、同一でも異なるものであってもよく、ベンゼン環を構成する炭素、またはピリジン環を構成する窒素を表す。R₁およびR₂は、各々、同一でも異なるものであってもよく、置換基を表す。kはX₁およびX₂がベンゼン環を構成するときは0、1、2または3であり、ピリジン環を構成するときは0、1または2である。Yは、5～7員のヘテロ環を完成させるための原子または原子群を表す。]

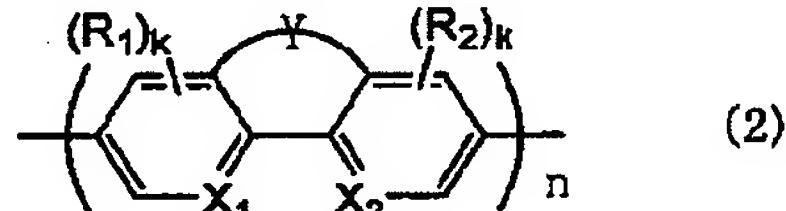
【請求項2】 式(1)中のX₁およびX₂が、ピリジン環を構成する窒素である請求項1の高分子化合物。

【請求項3】 式(1)中のYが、O、S、N=N、またはR₁₁N-CO-NR₁₂（但し、R₁₁およびR₁₂は、各々、同一でも異なるものであってもよく、水素または置換基を表す。）である請求項1または2の高分子化合物。

【請求項4】 分子量が、重量平均分子量で1000以上である請求項1～3のいずれかの高分子化合物。

【請求項5】 式(2)で示される請求項1～4のいずれかの高分子化合物。

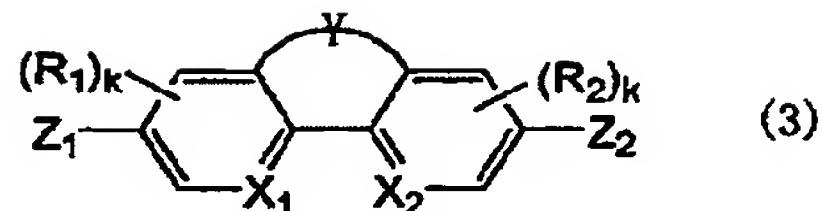
【化2】



[式(2)において、X₁およびX₂は、各々、同一でも異なるものであってもよく、ベンゼン環を構成する炭素、またはピリジン環を構成する窒素を表す。R₁およびR₂は、各々、同一でも異なるものであってもよく、置換基を表す。kはX₁およびX₂がベンゼン環を構成するときは0、1、2または3であり、ピリジン環を構成するときは0、1または2である。Yは、5～7員のヘテロ環を完成させるための原子または原子群を表す。nは重合度を表し、5～1000である。]

【請求項6】 請求項1～5のいずれかの高分子化合物を、下記式(3)で示されるジハロゲン化合物を脱ハロゲン化して重合することにより得る高分子化合物の製造方法。

【化3】



[式(3)において、X₁およびX₂は、各々、同一でも異なるものであってもよく、ベンゼン環を構成する炭素、またはピリジン環を構成する窒素を表す。R₁およびR₂は、各々、同一でも異なるものであってもよく、置換基を表す。kはX₁およびX₂がベンゼン環を構成するときは0、1、2または3であり、ピリジン環を構成するときは0、1または2である。Yは、5～7員のヘテロ環を完成させるための原子または原子群を表す。Z₁およびZ₂は、各々、同一でも異なるものであってもよく、ハロゲンを表す。]

【請求項7】 脱ハロゲン化重合が、銅またはゼロ価ニッケル化合物の存在下で行われる請求項6の高分子化合物の製造方法。

【請求項8】 請求項1～5のいずれかの高分子化合物を、エレクトロクロミック材料または電池用活物質として使用する高分子化合物の使用法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、主鎖にそったπ共役系を有する新規な高分子化合物とその製造方法に関するものであり、具体的には、有機ELデバイス、有機FET（電界効果トランジスタ）デバイス等の機能性有機デバイス用の材料としての用途が期待できる高分子化合物とその製造方法に関する。また、エレクトロクロミック材料、電池用活物質としての使用法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、π共役高分子化合物は電気的、光学的機能材料として注目されており、例えば2次電池や有機ELデバイス、あるいは有機FETデバイス等に応用されている。例えば、2次電池には、ポリアニリンやポリチオフェン等が、有機ELデバイスには、ポリパラフェニレンビニレン（PPV）や、ポリパラフェニレン（PPP）等が、有機FETデバイスには、ポリチオフェン等が用いられている。しかしながら、これまでに開発してきた材料の多くが電子供与性の高分子であるため、デバイスの設計が限られる、等の制約が生じている。例えば、高分子ELデバイスの領域では、現在報告されているデバイスのほとんどが電子供与性材料からなる電子輸送能力に乏しいデバイスであり、電子受容性を有しn型導電体としての特性が期待される高分子材料と組み合わせることでさらなる特性の改善が可能である。また、導電性高分子を用いたFETデバイスの領域では電子供与性のポリチオフェンベースのp型FETデバイスの報告は数多くされているが、電子受容性高分子を用いるFETデバイスはいまだ報告されておらず、電子受

容性を持ちn型特性を示す高分子材料の出現が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有機ELデバイス、有機FETデバイス等の機能性有機デバイスの機能材料としての用途が期待できる、電子受容性を有する新規なπ共役高分子化合物と、その製造方法を提供することにある。また、エレクトロクロミック材料、電池用活物質としての使用法を提供することである。

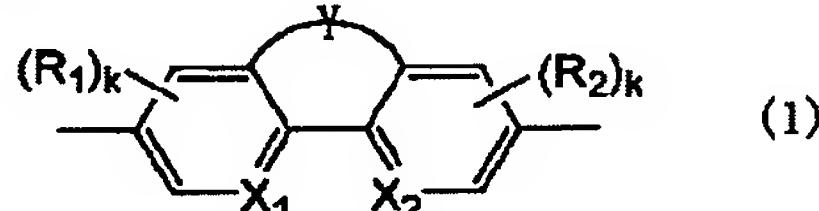
【0004】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記の本発明によって達成される。

【0005】(1) 下記式(1)で示される構造を主鎖内に持つ高分子化合物。

【0006】

【化4】



【0007】式(1)において、X₁およびX₂は、各々、同一でも異なるものであってもよく、ベンゼン環を構成する炭素、またはピリジン環を構成する窒素を表す。R₁およびR₂は、各々、同一でも異なるものであってもよく、置換基を表す。kはX₁およびX₂がベンゼン環を構成するときは0、1、2または3であり、ピリジン環を構成するときは0、1または2である。Yは、5～7員のヘテロ環を完成させるための原子または原子群を表す。】

(2) 式(1)中のX₁およびX₂が、ピリジン環を構成する窒素である上記(1)の高分子化合物。

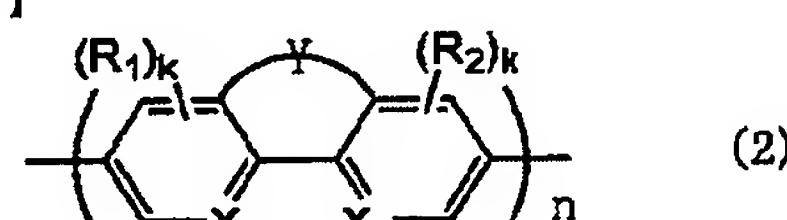
(3) 式(1)中のYが、O、S、N=N、またはR₁₁N-CO-NR₁₂（但し、R₁₁およびR₁₂は、各々、同一でも異なるものであってもよく、水素または置換基を表す。）である上記(1)または(2)の高分子化合物。

(4) 分子量が、重量平均分子量で1000以上である上記(1)～(3)のいずれかの高分子化合物。

(5) 式(2)で示される上記(1)～(4)のいずれかの高分子化合物。

【0008】

【化5】



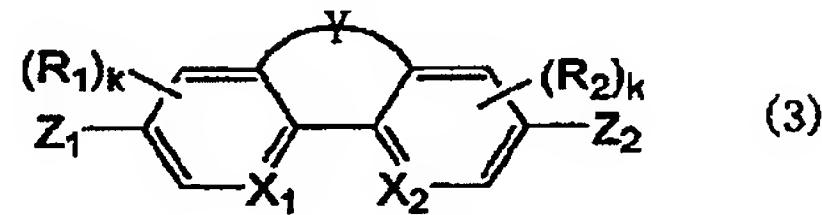
【0009】式(2)において、X₁およびX₂は、各

々、同一でも異なるものであってもよく、ベンゼン環を構成する炭素、またはピリジン環を構成する窒素を表す。R₁およびR₂は、各々、同一でも異なるものであってもよく、置換基を表す。kはX₁およびX₂がベンゼン環を構成するときは0、1、2または3であり、ピリジン環を構成するときは0、1または2である。Yは、5～7員のヘテロ環を完成させるための原子または原子群を表す。nは重合度を表し、5～1000である。】

(6) 上記(1)～(5)のいずれかの高分子化合物を、下記式(3)で示されるジハロゲン化合物を脱ハロゲン化して重合することにより得る高分子化合物の製造方法。

【0010】

【化6】



【0011】式(3)において、X₁およびX₂は、各々、同一でも異なるものであってもよく、ベンゼン環を構成する炭素、またはピリジン環を構成する窒素を表す。R₁およびR₂は、各々、同一でも異なるものであってもよく、置換基を表す。kはX₁およびX₂がベンゼン環を構成するときは0、1、2または3であり、ピリジン環を構成するときは0、1または2である。Yは、5～7員のヘテロ環を完成させるための原子または原子群を表す。Z₁およびZ₂は、各々、同一でも異なるものであってもよく、ハロゲンを表す。】

(7) 脱ハロゲン化重合が、銅またはゼロ価ニッケル化合物の存在下で行われる上記(6)の高分子化合物の製造方法。

(8) 上記(1)～(5)のいずれかの高分子化合物を、エレクトロクロミック材料または電池用活物質として使用する高分子化合物の使用法。

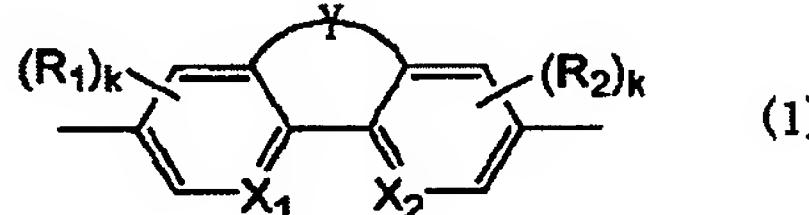
【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】本発明の高分子化合物は、下記式(1)で示される構造を主鎖内に持つ高分子化合物であり、電子受容性を有する新規なπ共役高分子化合物である。

【0014】

【化7】



【0015】式(1)において、X₁およびX₂は、各々、同一でも異なるものであってもよく、ベンゼン環を構成する炭素、またはピリジン環を構成する窒素を表

す。 R_1 および R_2 は、各々、同一でも異なるものであってもよく、置換基を表す。 k は X_1 および X_2 がベンゼン環を構成するときは0、1、2または3であり、ピリジン環を構成するときは0、1または2である。 Y は5～7員のヘテロ環を完成させるための原子または原子群を表す。

【0016】式(1)について、さらに説明すると、 X_1 および X_2 は、通常、同一であり、電子受容性を発現させる上では、窒素同士の組合せが好ましい。

【0017】 R_1 、 R_2 で表される置換基は、いずれであってもよく、例えばニトロ基、アミノ基等が好ましく、炭素数1～3のアルキル基等であってもよい。 k は、ベンゼン環、ピリジン環のいずれの場合も0(すなわち、所定の結合以外に置換基をもたないもの)であることが好ましい。

【0018】 Y で表される原子または原子群としては、好ましくは、O、S、N=N、 $R_{11}N-CO-NR_{12}$ 等が挙げられ、特に、O、N=N、 $R_{11}N-CO-NR_{12}$ 等が好ましい。ここで、 R_{11} および R_{12} は、各々、同一でも異なるものであってもよく、水素または置換基(例えば、炭素数1～3のアルキル基)を表し、通常同一であることが好ましく、特に、水素同士の組合せが好ましい。

【0019】本発明の高分子化合物は、式(1)で示される構造を主鎖内に有するものであれば、その構造に特に制限はなく、式(1)の構成繰り返し単位のほか、電子受容性を阻害しない範囲内で、他の構成繰り返し単位(例えば、ピリジン、ピリミジン、キノリン、ナフチリジンなどから誘導されるもの)を有するものであってもよいが、特に、式(1)で示される構造からなる高分子

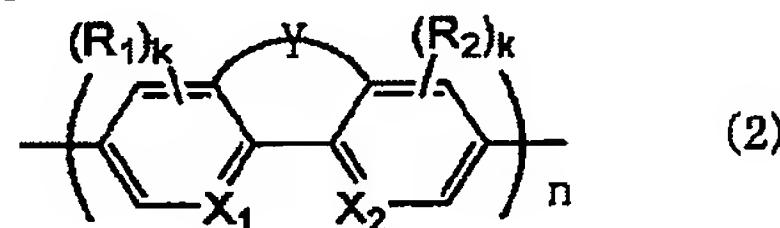
化合物であることが好ましい。この場合、式(1)の構成繰り返し単位が同一のホモポリマーであってもよく、式(1)の構成繰り返し単位の異なる組合せのコポリマーであってもよいが、合成の容易さや特性上、ホモポリマーであることが好ましい。

【0020】本発明の高分子化合物の分子量は、重量平均分子量で、1000以上が好ましく、さらには3000～50000であることが好ましい。このような分子量を持つことで、成型しやすくなり、また成形品の強度が向上する。

【0021】本発明の高分子化合物は、特に、下記式(2)で示されるものが好ましく、なかでも、ホモポリマーが好ましい。

【0022】

【化8】

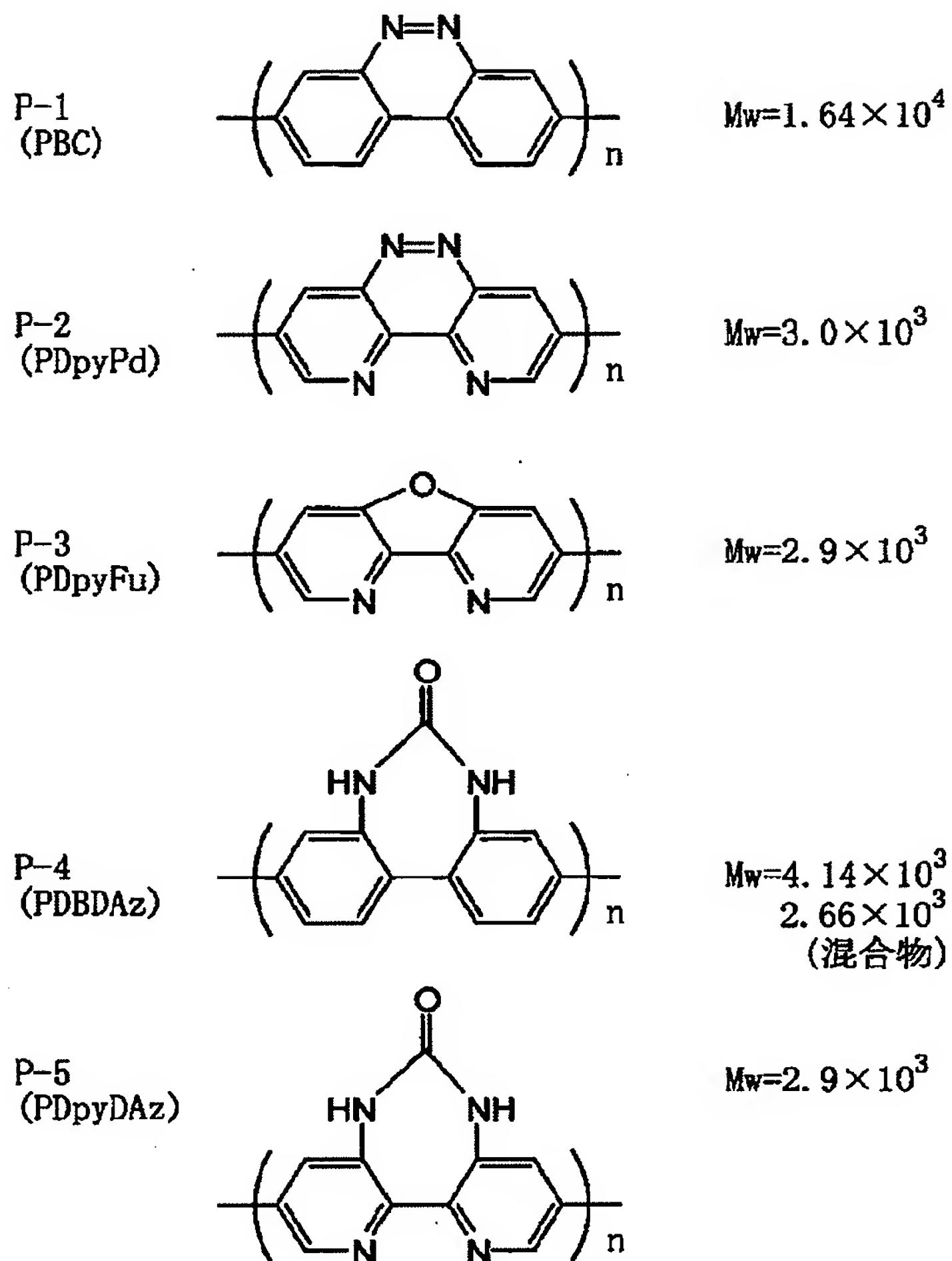


【0023】式(2)において、 X_1 、 X_2 、 R_1 、 R_2 、 k 、 Y は、式(1)中のものと同義のものであり、好ましいものも同様である。 n は、重合度であり、5～1000である。

【0024】本発明の高分子化合物の好適例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。併せて、重量平均分子量 M_w を示す。また、末端基はすべてHである。

【0025】

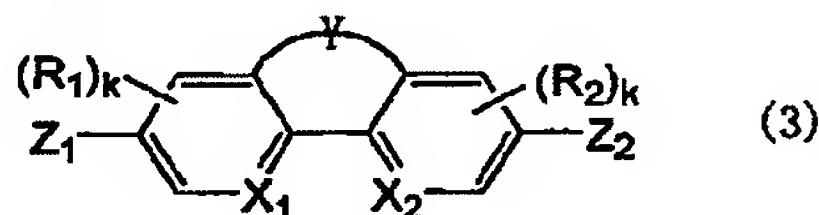
【化9】



【0026】このような高分子化合物は、目的とする構造に応じて、下記式(3)で示されるジハロゲン化合物を出発原料とし、これらを脱ハロゲン化するとともに、重合することにより得られる。

【0027】

【化10】



【0028】式(3)において、 X_1 、 X_2 、 R_1 、 R_2 、 k 、 Y は、式(1)中のものと同義のものである。 Z_1 および Z_2 は、各々、同一でも異なるものであってもよく、ハロゲンを表す。 Z_1 、 Z_2 で表されるハロゲンとしては、Cl、Br、I等が挙げられる。 Z_1 および Z_2 は、同一であることが好ましく、Br同士の組合せなどが好ましい。

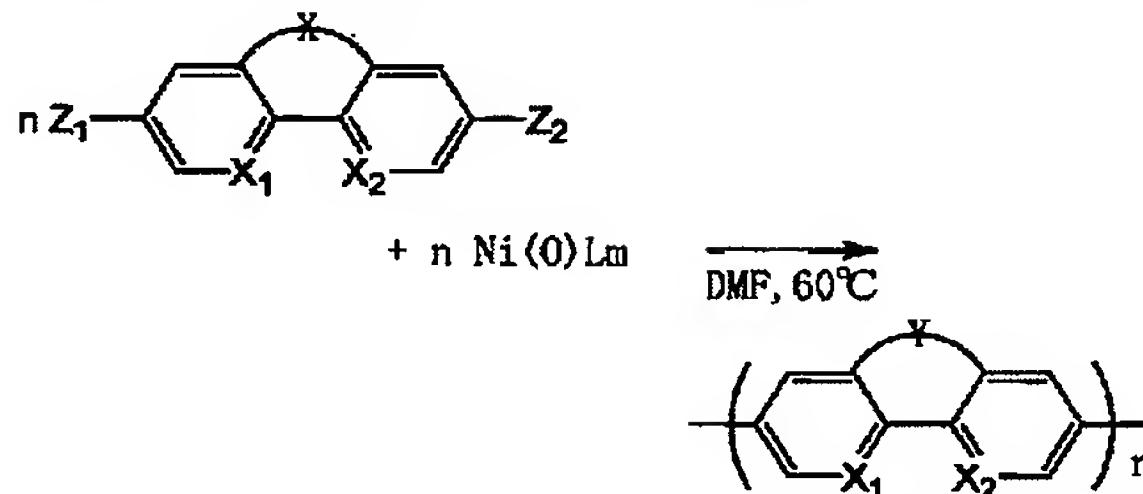
【0029】脱ハロゲン化および重合に際しては、脱ハロゲン化能を有する金属または金属化合物を存在させる。本発明に用いる金属または金属化合物としては、多様なものが挙げられる。まず、金属としては、還元性金

属または有機ハロゲン化物のC—Cカップリング反応を起こす金属が望ましく、例えば、Li、Na、K等の1族金属、Mg、Ca等の2族金属、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu等の遷移金属、Zn等の12族金属、Al、Ga等の13族金属、Sn等の14族金属が挙げられる。これらの金属は、必要に応じて、他の金属または金属化合物からなる触媒を用いてもよい(Mgを用いる類似の重合において、ニッケル化合物を触媒とする例が雑誌「高分子」第46巻、68頁(1997年)中の式(1)に記載されている)。また、金属化合物としては、特に制限はないが、還元性金属化合物または有機ハロゲン化物のC—Cカップリング反応を起こさせるものが望ましく、例えばゼロ価ニッケル化合物、ゼロ価パラジウム化合物などが挙げられる。これらのゼロ価金属化合物を用いる場合、こうしたゼロ価金属化合物そのものを用いてもよいし、また2価ニッケル化合物、2価パラジウム化合物等を加え反応系中において亜鉛Znやヒドラジン等の還元剤を用いて発生させてもよい。ゼロ価ニッケル化合物を用いてC—C結合生成を伴う単独重合の形式としては、特願平6-42428号に記載の重合形成を挙げることができる。

【0030】このようななかでも、銅またはゼロ価ニッ

ケル化合物が好ましく、特に、ゼロ価ニッケル錯体（例えば、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニッケル： $\text{Ni}(\text{cod})_2$ ）の使用が好ましい。

【0031】また、このような反応は、ジメチルホルムアミド（DMF）等の有機溶媒などを用いて、60°C程度



$\text{Ni}(0)\text{Lm}$: 0価ニッケル錯体
($\text{Ni}(\text{cod})_2$ と2,2'-ビピリジルとの混合物)

【0034】このようにして得られる高分子化合物は、元素分析、赤外吸収スペクトル（IR）等によって同定することができる。また、分子量は、ゲルパーキエーションクロマトグラフ（GPC）法によって求めたものである。

【0035】本発明の高分子化合物は、電子受容性化合物であり、有機ELデバイスや有機FETデバイス等の電子受容性をもつ高分子材料としての用途が期待される。また、本発明の高分子化合物のうち、 $X_1=X_2=N$ のものは、金属に対する高分子キレート剤としての用途も期待できる。

【0036】また、本発明の高分子化合物は、色の変化を伴う電気化学的還元反応を示すことから、エレクトロ

度の温度で行えばよい。

【0032】式（2）の高分子化合物（但し、 $k=0$ ）を得る場合の反応スキームを以下に示す。

【0033】

【化11】

クロミック材料として使用することができる。また、酸化還元機能を利用した電池用活性物質として使用することもできる。これらの具体的な適用方法や形態については、公知のものに準じる。

【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例によって、具体的に説明する。

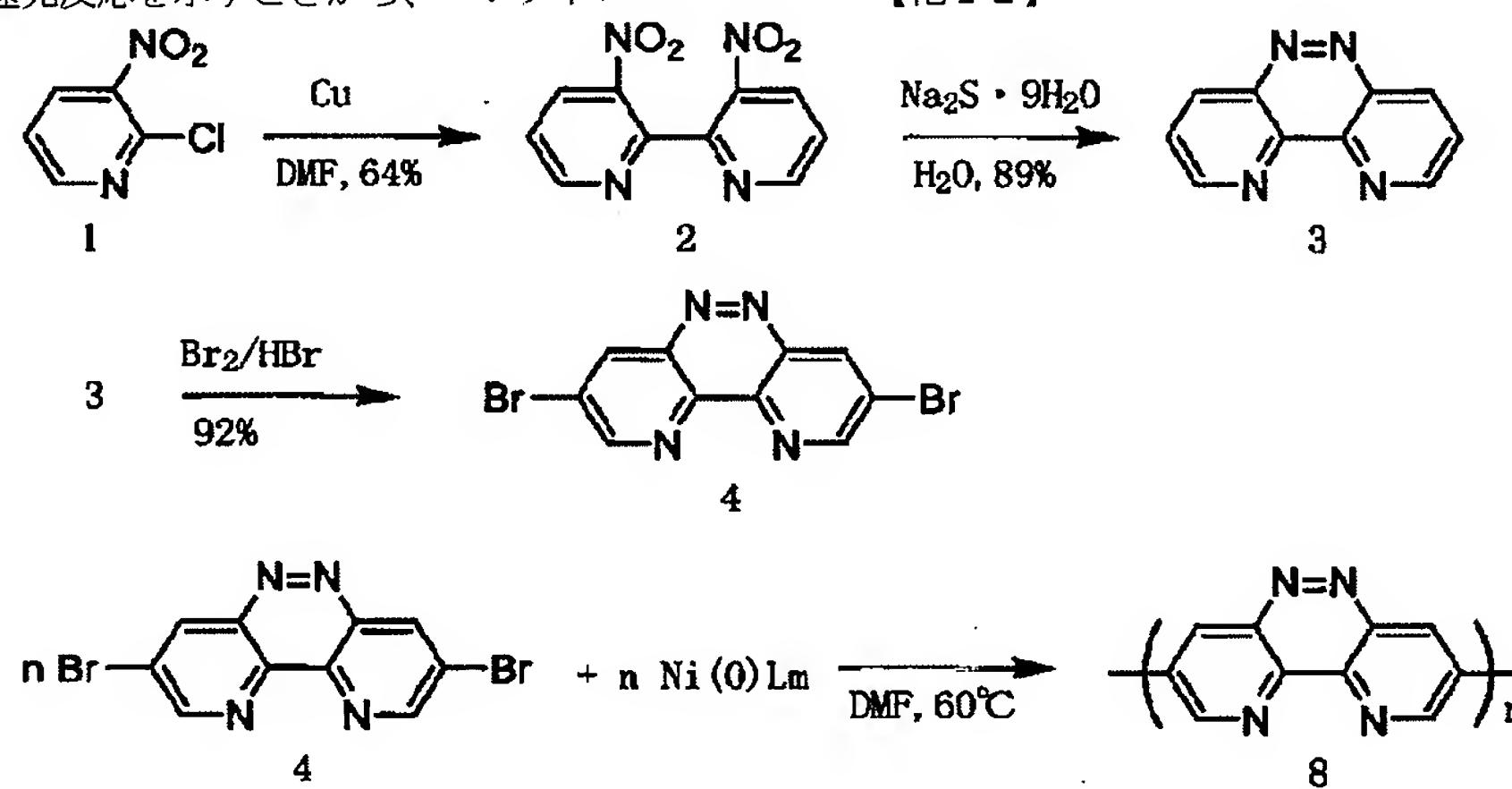
実施例1（合成）

高分子化合物P-2（ポリ（ジピリド[3,2-c:2',3'-e]ピリダジン-3,8-ジイル））の合成

高分子化合物P-2の反応スキームを以下に示す。

【0038】

【化12】



【0039】1) モノマーの合成

1-1) 3, 3'-ジニトロ-2, 2'-ビピリジル

(2)

2-クロロ-3-ニトロピリジン（1）（10g, 63.1mmol）、 N, N -ジメチルホルムアミド（30cm³）、および銅ブロンズ粉末（12g）を100°Cで2時間、オイルバス中で攪拌した。反応混合物を濾過し、濾過物にアンモニア

水を加えた。沈殿物を濾別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した（溶離剤 CHCl_3 ）。真空下で蒸発乾固し、薄黄色の目的物の粉末を得た（4.93g、収率64%）。同定は、元素分析、IR（KBr法）、¹HNMRにより行った。

1-2) ジピリド[3,2-c:2',3'-e]ピリダジン（3）

3, 3'-ジニトロ-2, 2'-ビピリジル（2）（0.

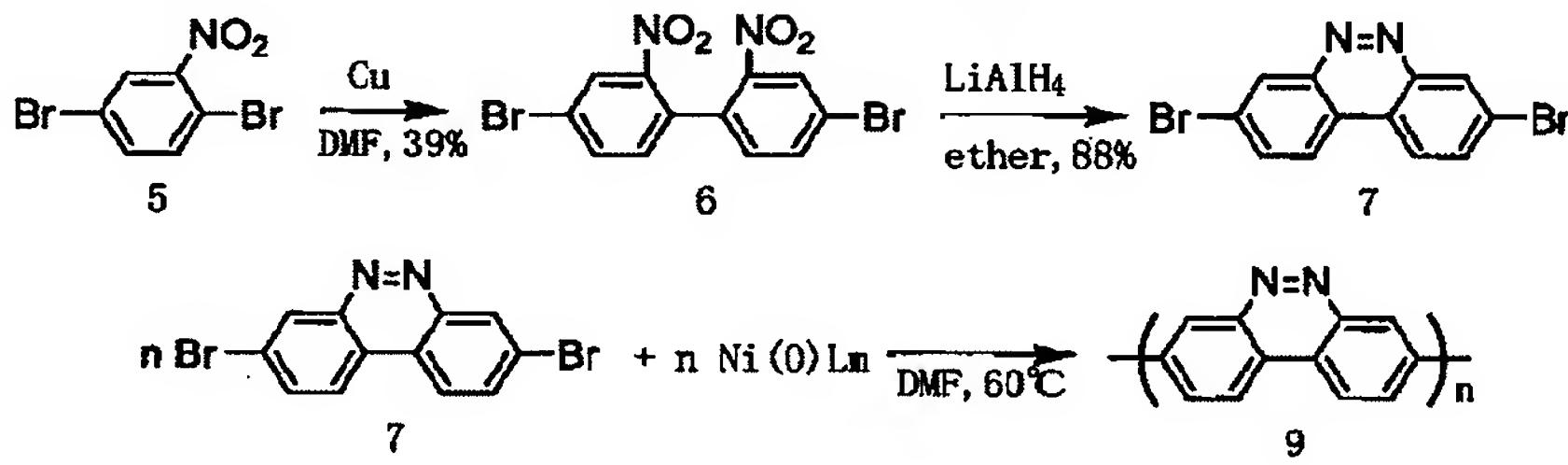
25g, 1.0mmol) を水 (7.2cm³) 中に $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2.2g, 9.2mmol) を溶解した溶液を加え、室温で4.5時間攪拌した。この溶液をクロロホルム (100cm³) で2回抽出し、抽出物を水で洗い、乾燥し、蒸発乾固した。明黄色の残渣をエタノールから再結晶し、目的物の明黄色針状結晶を得た (0.16g, 収率89%)。同定は、元素分析、IR (KBr法)、¹HNMRにより行った。

1-3) 3, 8-ジブロモジビリド[3,2-c:2',3'-e]ビリダジン (4)

ジビリド[3,2-c:2',3'-e]ビリダジン (3) (1.6g, 8.6mmol)、濃HBr (70cm³)、およびBr₂ (41.4g, 259mmol) を100°Cで12時間攪拌した。室温まで冷却後、沈殿物を濾別し、水とエタノールで洗った。沈殿物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した (溶離剤エチルアセテート)。蒸発乾固により、薄黄色の目的物の粉末を得た (2.7g, 収率92%)。同定は、元素分析、IR (KBr法)、¹HNMRにより行った。

2) 高分子化合物P-2: ポリ (ジビリド[3,2-c:2',3'-e]ビリダジン-3, 8-ジイル)、PDpyPd (8)

ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0)、Ni (cod)₂ (0.86, 3.1mmol) を室温で乾燥DMF (20cm³) 中に加えて溶液とし、これに、2, 2' -ビビリジル (0.41g, 2.6mmol) と1, 5-シクロオクタジエン (1.45cm³、11.8mmol) を加えた。1時間攪拌後、3, 8-ジブロモジビリド[3,2-c:2',3'-e]ビリダジン



【0042】1) モノマーの合成

1-1) 4, 4' -ジブロモ-2, 2' -ジニトロビフェニル (6)

DMF (100cm³) 中の1, 4-ジブロモ-2-ニトロベンゼン (5) (12g, 43mmol) を銅ブロンズ (8.2g) とともに4時間環流させた。反応混合物を濾過し、濾過物にアンモニア水を加えた。沈殿物を濾別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した (溶離剤CHCl₃/ヘキサン=1/1)。真空下で蒸発乾固し、薄黄色の目的物の粉末を得た (3.32g, 収率39%)。同定は、元素分析、IR (KBr法)、¹HNMRにより行った。

1-2) 3, 8-ジブロモベンゾ[c]シンノリン (7)

4, 4-ジブロモ-2, 2' -ジニトロビフェニル (6) (1.2g, 3.0mmol)、ドライエーテル (50cm³) およびベンゼン (50cm³) を、ドライエーテル (70cm³) と LiAlH₄の混合物に加えた。室温で2時間攪拌し、1

(4) (0.41g, 1.21mmol) を反応系に加えた。その混合物を60~70°Cで48時間反応させた。室温まで冷却後、混合物をアンモニア水 (500cm³) に加え、1晩攪拌した。濾別した粉末を温EDTA水溶液、温水、希アンモニア水、メタノールで洗い、100°Cで15時間真空乾燥し、目的物のPDpyPd (0.154g, 収率70%)を得た。元素分析の結果を以下に示す。なお、2, 2' -ビビリジンが水和物であることは一般的に知られている。

実測値: C52.23%, H4.19%, N24.37%

計算値: (C₁₀H₈N₄ · 2.8H₂O): C52.08%, H4.20%, N24.30%

IR (KBr法) の結果を、ジビリド[3,2-c:2',3'-e]ビリダジン (3) および3, 8-ジブロモジビリド[3,2-c:2',3'-e]ビリダジンとともに図1に示す。図1からモノマーにおいて1100~900cm⁻¹付近のν (C-Br) のシャープなピークがポリマー化により消失していることがわかる。

【0040】この高分子化合物P-2 (PDpyPd) のMwは、DMF溶解部分のGPC分析から求めて、3.0×10³であり、固有粘度 η は0.10dLg⁻¹ (30°C、ギ酸中) であった。

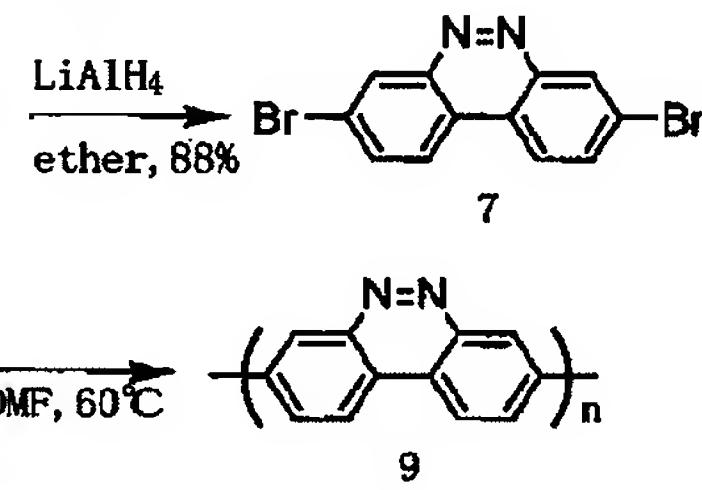
実施例2 (合成)

高分子化合物P-1 (ポリ (ベンゾ[c]シンノリン-3, 8-ジイル)) の合成

高分子化合物P-1の反応スキームを以下に示す。

【0041】

【化13】



5分間ウォーターバスで温め、その後冷却した。水を加えて、過剰なLiAlH₄を分解し、混合物を濾過し、濾液を蒸発させ、残渣をシリカクロマトグラフィーを使用してクロロホルムで分離精製した。真空下で溶媒を蒸発させ、薄黄色の目的物を得た (0.88g, 収率88%)。元素分析、IR (KBr法)、¹HNMRで同定した。

2) 高分子化合物P-1: ポリ (ベンゾ[c]シンノリン-3, 8-ジイル)、PBC (9)

ビス (1, 5-シクロオキタジエン) ニッケル (0)、Ni (cod)₂ (0.72, 2.6mmol) を室温で乾燥DMF (20cm³) 中に加えて溶液とし、これに、2, 2' -ビビリジル (0.34g, 2.2mmol) と1, 5-シクロオクタジエン (1.3cm³、10.2mmol) を加えた。1時間攪拌後、3, 8-ジブロモベンゾ[c]シンノリン (7) (0.35g, 1.0mmol) を反応系に加えた。その混合物を60~70°Cで48時間反応させた。室温まで冷却後、混合物をアンモニ

ア水 (500cm³) に加え、1晩攪拌した。濾別した粉末を温EDTA水溶液、温水、希アンモニア水、メタノールで洗い、100°Cで15時間真空乾燥し、目的物のPBC (0.18g, 収率約100%)を得た。元素分析の結果を以下に示す。なお、実測値と計算値に少々差があるのは、このポリマーの熱的安定性が高いためと考えられる。

実測値: C74.78%、H4.63%、N13.79%、Br0.0%

計算値: (C₁₂H₆N₂ · 0.85H₂O)_n: C74.49%、H4.01%、N14.48%

IR (KBr法) の結果を、1, 4-ジブロモ-2-ニトロベンゼン (5)、4, 4'-ジブロモ-2, 2'-ジニトロビフェニル (6) および3, 8-ジブロモベンゾ[c]シンノリン (7) とともに図1に示す。図1からモノマーにおいて1100~900cm⁻¹付近のν (C-B r) のシャープなピークがポリマー化により消失していることがわかる。

【0043】この高分子化合物P-2 (PDpyPd) のM_wは、DMF溶解部分のGPC分析から求めて、1.

溶媒	PDpyPd	PBC
CF ₃ COOH	△	△△
H ₂ SO ₄	○	△
HCOOH	○	△
(CF ₃) ₂ CHOH	×	×
DMI	△△	△△
NMP	△△	△
DMF	△△	△△
DMSO	△△	△
THF	×	×
CHCl ₃	×	×

* ○ 可溶 △ 一部溶解

64×10⁴であった。

実施例3 (測定)

実施例1、2で得られた高分子化合物P-2 (PDpyPd)、P-1 (PBC) について、種々の溶媒に対する溶解性 (25°C) を調べた結果を表1に示す。表1より、PDpyPdは、DMF、ジメチルスルホキシド (DMSO)、N-メチル-2-ピロリジノン (NMP)、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジン (DMI) のような極性有機溶媒に対しては一部溶解し、ギ酸、硫酸のような酸性溶媒に対しては良好な溶解性を示すことがわかった。これに対し、PBCは、N数が少ないとためか、PDpyPdに比べて、有機溶媒、酸性溶媒のいずれに対しても溶解性が劣った。なお、表中のTHFはテトラヒドロフランである。

【0044】

【表1】

△△ やや溶解 × 不溶

【0045】実施例4 (測定)

実施例1、2で得られた高分子化合物P-2 (PDpyPd)、P-1 (PBC) について、可視紫外吸収スペクトル (UV-vis)、ホトルミネッセンス (PL) のスペクトルの測定を行った。

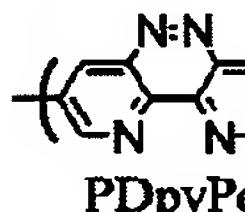
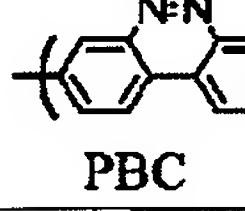
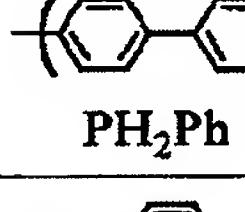
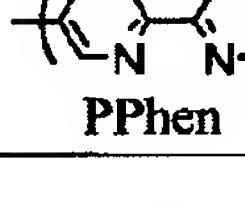
【0046】PDpyPdについては、DMF、HCOOH中で可視紫外吸収スペクトルを測定し、この結果を図3および表2に示した。PLはDMF中で測定し、励起スペクトル (図中、Excitationで示す) と発光スペクトル (図中、Emissionで示す) について図5に示し、表2にλ_{max}を示した。

【0047】PBCについては、DMSO、HCOOH中で可視紫外吸収スペクトルを測定し、この結果を図4および表2に示した。PLはDMSO中で測定し、励起スペクトルと発光スペクトルについて図6に示し、表2に発光のλ_{max}を示した。

【0048】なお、比較のため、ポリ(1, 10-フェナントロリン-3, 8-ジル)、PPhenのデータと、ポリ(ジヒドロフェナントロリン-2, 7-ジイル)、PH₂Phのデータを表2に併記した。

【0049】

【表2】

	UV-vis 吸収		PL $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	バンドギャップ/eV(計算値)	
	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	吸収端(nm)		UV	PL
 PDpyPd	435	(DMF)	495	500	2.5
	370	(HCOOH)	460	500	2.7
 PBC	350	(DMSO)	415	447	3.0
	310, 370	(HCOOH)	390	380, 398	2.8
 PH ₂ Ph	361	(NMP)	—	—	—
	382	(HCOOH)	410	413	3.0
 PPhen	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—

【0050】可視紫外吸収スペクトルについて考察すると、PBC、PH₂Phについては、ビフェニル単位中にオルト水素が存在するために、立体障害が存在すると考えられ、ポリマー鎖にそって広がるπ-共役系の形成が阻害されると考えられる。このような現象は、ギ酸中のPDpyPd、PPhenがプロトン化されるため、同様に生じると考えられる。これに対し、DMSO、DMF中では、PDpyPdは、このような立体障害が存在しないと考えられ、事実、こうした有機溶媒中では吸収ピークが長波長側に移行している。

【0051】PLについては、PDpyPdは、PBCに比べて、発光の λ_{max} が長波長側にある。吸収スペクトルの吸収端およびPL(λ_{max})から、それぞれ、計算したバンドギャップを表2に示したが、PDpyPdのバンドギャップが他に比べて0.5eV程度小さいことがわかる。

【0052】実施例5(測定)

実施例1、2で得られた高分子化合物P-2(PDpyPd)、P-1(PBC)のサイクリックボルタントリーセンサ(CV)の測定を行った。[NEt₄][BF₄]-CH₃CN溶液(0.1mol/L)中で行い、白金プレート上のキャストフィルムを測定試料とした。結果を図7に示す。図中a)は、掃引速度が50mVs⁻¹であり、b)、c)は100mVs⁻¹であり、スキャニングは、a)は2.3~-2.1V(vs. Ag⁺/Ag)、b)、c)は0~-2.5V(vs. Ag⁺/Ag)の範囲で行った。なお、a)に示すように、電位変化に伴い、暗茶色(dark

brown)から茶色(brown)の色の変化がみられた。

【0053】図7c)より、PBCフィルムは、可逆的な酸化還元サイクルを示し、還元ピーク(E_pc)、酸化ピーク(E_pa)は、それぞれ、-2.02V、-1.82V(vs. Ag⁺/Ag)であり、これらのピークはPBCのn-ドーピングとn-脱ドーピングに対応している。一方、PDpyPdフィルムは、0~-2.5V(vs. Ag⁺/Ag)のスキャニングで、n-ドーピング、n-脱ドーピングに対応するピークを1.38V、0.82V(vs. Ag⁺/Ag)にもつことがわかる。これらの結果から、PDpyPdはPPhen(後記表3のE_pc参照)、PBCに比べて、繰り返し構成単位に2個余分にイミン窒素をもつことに起因して、より還元されやすいことがわかる。一方、PDpyPdについて-2.1~+2.3Vの範囲で測定したCVでは、3段階の還元ピーク(-0.1V、-0.6V、-1.3V vs. Ag⁺/Ag)がみられるが、-0.1Vと-0.6Vのピークは、1.9Vの酸化ピークとカップリングしており、1.9V付近のp-ドープPDpyPdのp-脱ドーピングピークに帰属されるものであることがわかった。

【0054】以上のデータも含めて、PDpyPd、PBC、PPhen、およびPBCの原料となるモノマーであるBC、PDpyPdの原料となるモノマーであるDpyPdのCVデータを表3にまとめる。E_rは還元電位である。

【0055】

【表3】

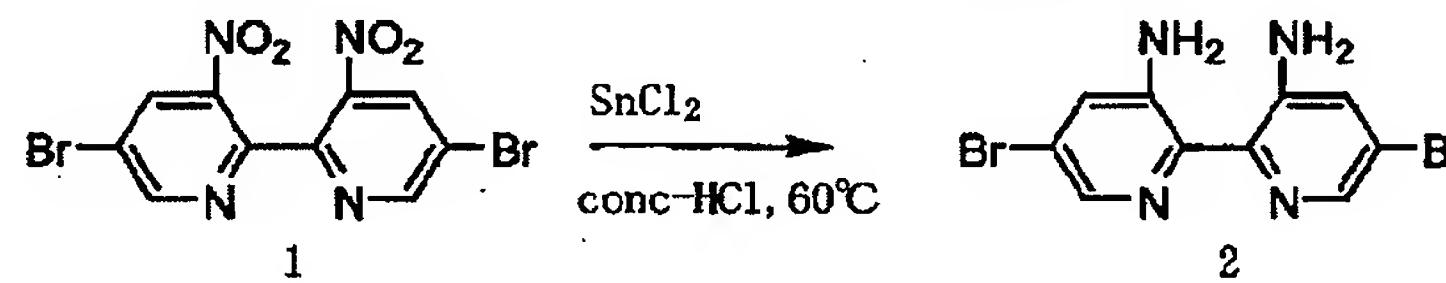
(0 → -2.5 → 0V)

	酸化還元電位, V vs. Ag ⁺ /Ag (CH ₃ CN)		
	Epc	Epa	E _{1/2}
	-1.38	-0.82	-1.10
	-2.02	-1.82	-1.92
	-2.24	-1.98	-2.11
	-1.96	-1.86	-1.91
	-1.64 -2.34	-1.60 -2.15	-1.62 -2.25

【0056】実施例6 (合成)

高分子化合物P-3 (ポリ(ジビリド[3,2-b:2',3'-d]

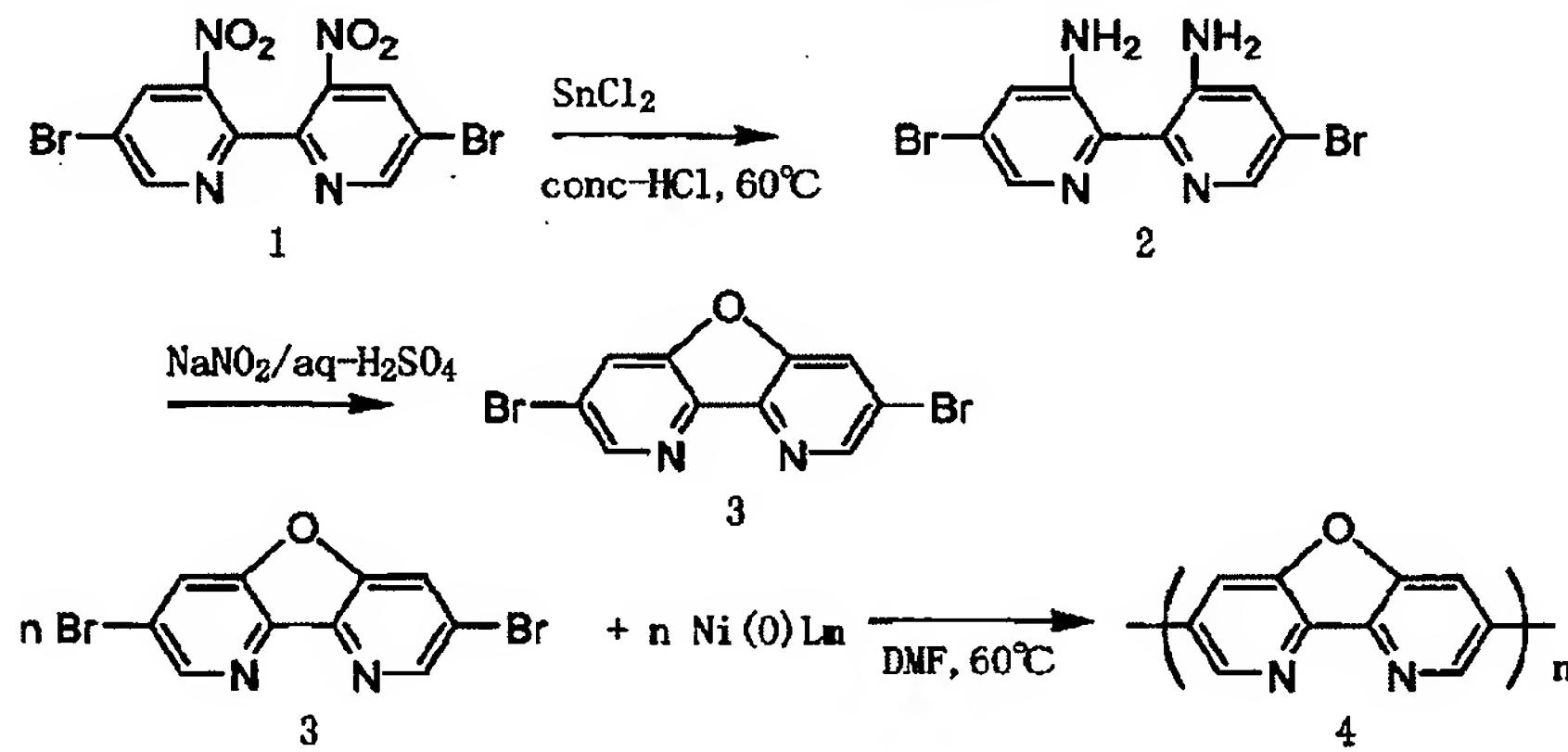
フラン-3, 7-ジイル)) の合成



高分子化合物P-3の反応スキームを以下に示す。

【0057】

【化14】



【0058】1) モノマーの合成

1-1) 3, 3' -ジアミノ-5, 5' -ジブロモ-2, 2' -ビピリジン (2)
 5, 5' -ジブロモ-3, 3' -ジニトロ-2, 2' -ビピリジン (1) (4.60g, 11.4mmol)を、SnCl₂ · 2H₂O (24.5g, 106mmol)の濃HCl (40cm³) 溶液に加え、60°Cで2時間攪拌した。室温まで冷却し、20%NaOH水溶液でアルカリ化し、クロロホルムで抽出した。抽出物を水洗し、MgSO₄で乾燥した。溶媒留去後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離剤クロロホルム) で精製した。溶媒留去後、黄色の目的物の粉末が得られた (3.88g, 収率99%)。同定は、元素分析、IR

(KBr法)、¹HNMRにより行った。

1-2) 3, 7-ジブロモジビリド[3,2-b:2',3'-d]フラン (3)

3, 3' -ジアミノ-5, 5' -ジブロモ-2, 2' -ビピリジン (2) (0.52g, 1.5mmol)を80%ギ酸 (2cm³)に溶解し、これに、0~5°Cで、濃硫酸 (1.5cm³)のNaNO₂ (0.15g, 12.2mmol)溶液を滴下した。この混合物をガス放出がなくなるまで、50~60°Cで攪拌し、その後、さらに90°Cで10分間攪拌した。20%NaOH水溶液でアルカリ化し、クロロホルムで抽出し、無水MgSO₄で乾燥した。溶媒留去後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離剤クロロホルム)

で精製した。溶媒を留去すると、黄色の目的物の粉末が得られた (0.12g, 収率25%)。同定は、元素分析、IR (KBr法)、¹H NMRにより行った。

2) 高分子化合物P-3 (ポリ(ジビリド[3,2-b:2',3'-d]フラン-3, 7-ジイル))、PDpyFu (4) ビス(1, 5-シクロオキタジエン)ニッケル(0)、Ni (cod)₂ (0.25, 0.91mmol)を室温で乾燥DMF (20cm³)中に加えて溶液とし、これに、2, 2'-ビビリジル (0.12g, 0.77mmol)と1, 5-シクロオクタジエン (0.43cm³、350mmol)を加えた。10分攪拌後、3, 7-ジブロモジビリド[3,2-b:2',3'-d]フラン (3) (0.114g, 0.35mmol)を反応系に加えた。その混合物を60~70°Cで48時間反応させた。室温まで冷却後、混合物をアンモニア水 (500cm³)に加え、1晩攪拌した。濾別した粉末を温EDTA (EDTA·2K⁺·2H₂O)水溶液、温水、希アンモニア水、メタノールで洗い、100°Cで15時間真空乾燥し、目的物のPDpyFu (0.44g, 収率75%)を得た。元素分析の結果を以下に示す。なお、2, 2'-ビビリジンが水和物であることは一般的に知られている。

実測値: C64.11%、H3.49%、N15.14%、O14.20%

計算値: (C₁₆H₁₂N₂O·0.95H₂O): C64.25%、H3.18%、N14.9%、O16.69%

IR (KBr法)の結果を、3, 7-ジブロモジビリド[3,2-b:2',3'-d]フランとともに図8に示す。図8からモノマーにおいて1074cm⁻¹付近のν(C-Br)のシャープなピークがポリマー化により消失していることがわかる。

【0059】この高分子化合物P-3 (PDpyFu)のM_wは、DMF溶解部分のGPC分析から求めて、2.9×10³であった。

【0060】実施例7 (測定)

実施例6で得られた高分子化合物P-3 (PDpyFu)について、種々の溶媒に対する溶解性 (25°C)を調べた。この結果を表4に示す。

【0061】

【表4】

溶媒	PDpyFu
CF ₃ COOH	△
H ₂ SO ₄	○
HCOOH	○
DMI	×
NMP	△
DMF	△
DMSO	△
アセトン	×
CHCl ₃	×
MeOH	×

* ○ 可溶 △ 一部溶解 × 不溶

【0062】PDpyFuは、DMF、DMSO、NM

Pのような極性有機溶媒に対しては一部溶解し、ギ酸、硫酸のような酸性溶媒に対しては可溶であることがわかった。

【0063】実施例8 (測定)

実施例6で得られた高分子化合物P-3 (PDpyFu)について、可視紫外吸収スペクトル (UV-vis)、ホタルミネッセンス (PL) のスペクトルの測定を行った。

【0064】PDpyFuについては、DMF、HCOOH中で可視紫外吸収スペクトルを測定し、この結果を図9および表5に示した。PLは、DMF中で測定し、励起スペクトル (図中、Excitationで示す)と発光スペクトル (図中、Emissionで示す)について図10に示し、表5にλ_{max}を示した。なお、表5には、比較のため、PDpyFuのモノマー原料であるDpyFuと、ポリ(ピリジン-2, 5-ジイル)Ppyおよびポリ(2, 2'-ビビリジン-5, 5'-ジイル)PBpyの可視紫外吸収スペクトルの結果を併記する。

【0065】

【表5】

溶媒	PDpyFu	DpyFu	PpyとPBpy
DMF	350	310	—
DMSO	350	—	—
NMP	355	—	—
HCOOH	410	330	370
H ₂ SO ₄	385	—	—
フィルム	395	—	—

【0066】PDpyFuの可視紫外吸収スペクトルのλ_{max}はDMF中よりギ酸の方が長波長側となっている。ギ酸中のλ_{max}は、PpyやPBpyよりも長波長側にある。これは縮合フラン環によりπ-共役系が広がったためと考えられる。

【0067】また、DMF中では、PDpyFuの原料となるモノマーDpyFuよりは、PDpyFuの方が、π-共役系の形成により、λ_{max}が40~80nm長波長側に移行し、フィルム状では、有機溶媒中よりも長波長側となる。

【0068】PLについては、DMF中のPLピークは400nmであり、0.85に至る高量子収率 (吸光度0.01)の青色発光が得られる。濃硫酸中のPDpyFuは0.42のかなりの量子収率 (吸光度0.05)を示す。

【0069】実施例9 (測定)

実施例6で得られた高分子化合物P-3 (PDpyFu)のサイクリックボルタニメトリー (CV) の測定を行った。[NEt₄][BF₄]⁻のCH₃CN溶液 (0.10mol/L)中で行い、白金プレート上のキャストフィルムを測定試料とした。掃引速度は100mVs⁻¹である。結果を図11に示す。

【0070】図11a)に示されるように、PDpyFuフィルムは、-1.5Vと-2.2Vに還元ピークをもち、-2.0Vと-1.8V(vs. Ag⁺/Ag)に酸化ピークをもつ酸化還元サイクルを有する。なお、0.0~-2.4Vのスキャニングとした。還元ピークは、PDpyFuのn-ドーピング(ドーピングレベル0.4V、0.2V)およびn-脱ドーピングに対応している。第1サイクルのドーピングレベルは0.6Vであるが、第2サイクルよりも0.2~0.3V小さくなっている。また、図11a)に示されるように、0.0~+2.0Vの酸化領域では、酸化ピークが1.3Vと1.6Vに存在するが、第2サイクルでは消失している。図11c)では、+2.0~-2.4V(vs. Ag⁺/Ag)のスキャニングを行っているが、-2.2Vにある第2の

n-ドーピングピークとその脱ドーピングピークは小さくなっている。一方、-1.5Vの第1のn-ドーピングピークは-1.9Vと-1.6Vに分離しており、これは+0.5、+1.4Vの広い酸化ピークに関係していると考えられる。

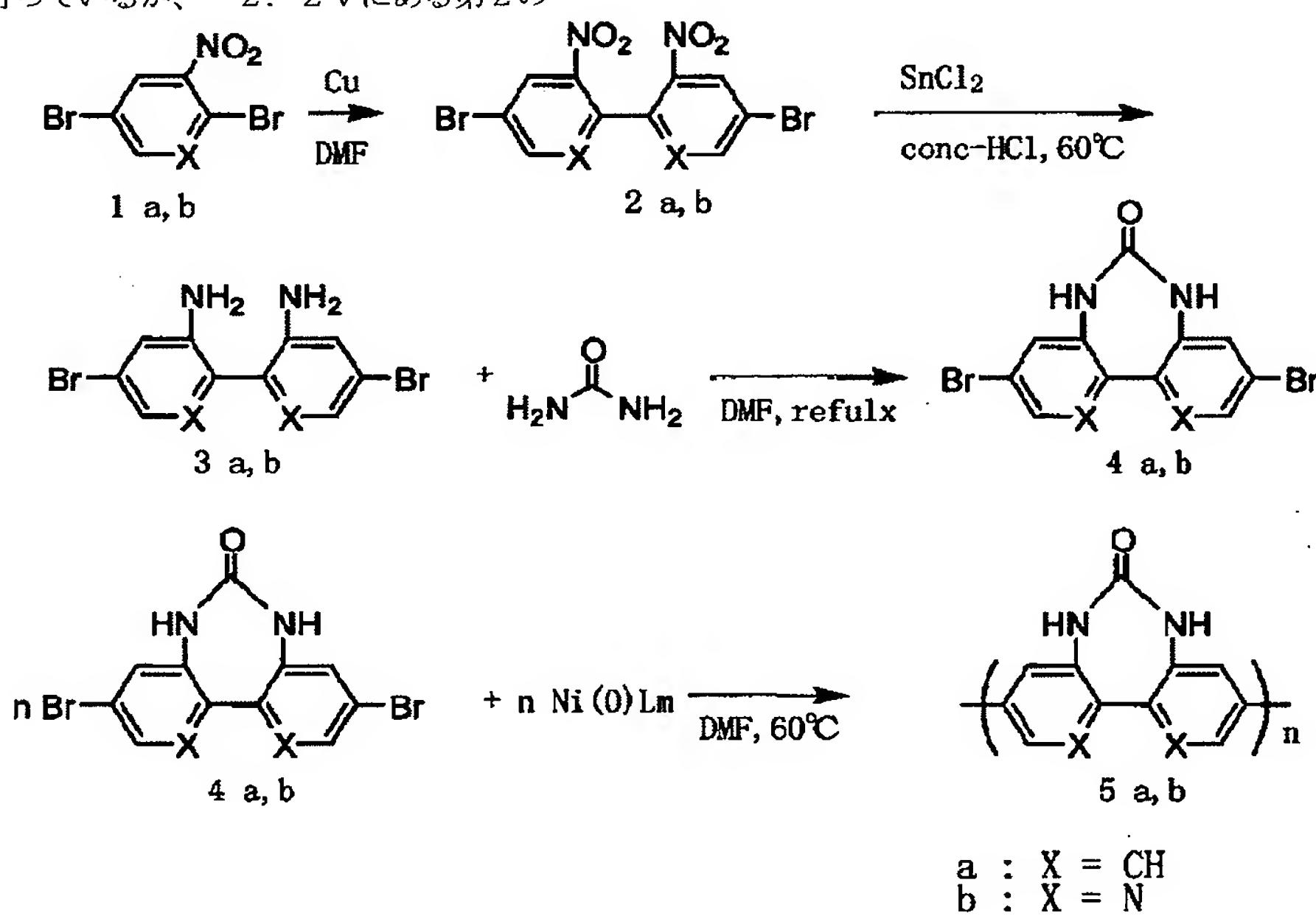
【0071】実施例10(合成)

高分子化合物P-4(ポリ(ジベンゾ[2,1-d:1',2'-f]ジアゼピン-6-オーン-3,9-ジイル))の合成

高分子化合物P-4の反応スキームを以下に示す。なお、次の実施例11の高分子化合物P-5のものも併せて示す。

【0072】

【化15】



【0073】1) モノマーの合成

1-1) 4, 4'-ジブロモ-2, 2'-ジニトロフェニル(2a)

実施例2の1-1)と同様にして合成した。

1-2) 2, 2'-ジアミノジブロモビフェニル(3a)

4, 4'-ジブロモ-2, 2'-ジニトロビフェニル(2a)(2.8g, 7.0mmol)を、SnCl₂·2H₂O(15g, 6.5mmol)の濃HCl(30cm³)溶液に加えた。この混合物を60°Cで2時間攪拌した。室温まで冷却した後、混合物を20%NaOH水溶液でアルカリ化し、クロロホルムで抽出した。抽出物を水洗し、MgSO₄で乾燥した

(溶媒クロロホルム)。溶媒留去の後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。溶媒留去により青味がかった黄色の目的物の粉末が得た(2.1g, 収率87%)。同定は、元素分析、IR(KBr法)、¹HNMRにより行った。

1-3) 3, 7-ジブロモジベンゾ[2,1-d:1',2'-f]ジアゼピン-6-オーン(4a)

2, 2'-ジアミノ-4, 4'-ジブロモビフェニル(3a)(0.51g, 1.5mmol)と尿素(0.30g, 5.0mmol)をDMF(15cm³)に加え、12時間還流した。この混合物を冷却し、水(10cm³)で希釈した。沈殿物を濾過し、水洗し、真空下で乾燥すると、白色の目的物の粉末が得られた(0.52g, 収率95%)。同定は、元素分析、IR(KBr法)、¹HNMRにより行った。

2) 高分子化合物P-4: ポリ(ジベンゾ[2,1-d:1',2'-f]ジアゼピン-6-オーン-3,9-ジイル)、PDBDaz(5a)

ビス(1,5-シクロオキタジエン)ニッケル(0)、Ni(cod)₂(0.93g, 3.4mmol)を室温で乾燥DMF(40cm³)中に加えて溶液とし、これに、2, 2'-ビピリジル(0.47g, 3.0mmol)と1, 5-シクロオクタジエン(1.7cm³, 14mmol)を加えた。10分間攪拌後、

3, 9-ジブロモジベンゾジアゼピン-6-オン (4 a) (0.50g, 1.4mmol) を反応系に加えた。その混合物を60~70°Cで48時間反応させた。室温まで冷却後、混合物をアンモニア水 (500cm³) に加え、1晩攪拌した。濾別した粉末を温EDTA (EDTA · 2K⁺ · 2H⁺) 水溶液、温水、希アンモニア水、メタノールで洗い、100°Cで15時間真空乾燥し、目的物のPDBDAz (0.26g, 収率91%)を得た。元素分析の結果を以下に示す。

実測値: C72.58%、H4.97%、N12.73%、O9.16%

計算値: (C₁₈H₁₄N₂O · 1.4H₂O) : C72.42%、H4.12%、N12.99%、O10.46%

IR (KBr法) の結果を、3, 9-ジブロモジベンゾジアゼピン-6-オンとともに図12に示す。図12からモノマーにおいて1100~900cm⁻¹付近のν (C-B r) のシャープなピークがポリマー化により消失していることがわかる。

【0074】この高分子化合物P-4 (PDBDAz) のMwは、DMF溶解部分のGPC分析からピーク面積で4:6の2型の曲線が得られ、これに対応して4.14×10³および2.66×10³と求められた。

【0075】実施例11 (合成)

高分子化合物P-5: ポリ (ジピリド[3,2-d:2',3'-f]ジアゼピン-6-オン-3, 9-ジイル) の合成

反応スキームは前述のとおりである。

1) モノマーの合成

1-1) 3, 3'-ジアミノ-5, 5'-ジブロモ-2, 2'-ビピリジン (3 b)

実施例6の1-1)と同様にして合成した。

1-2) 3, 9-ジブロモジピリド[3,2-d:2',3'-f]ジアゼピン-6-オン (4 b)

5, 5'-ジブロモ-3, 3'-ジアミノ-2, 2'-ビピリジン (3 b) (0.18g, 0.52mmol) と尿素 (0.22g, 3.7mmol) をDMF (5cm³) に加え、12時間還流した。この混合物を冷却し、水 (10cm³) で希釈した。沈殿物を濾過し、水洗し、真空下で乾燥すると、明茶色の目的物の粉末が得られた (0.19g, 収率100%)。同定は、元素分析、IR (KBr法)、¹H NMRにより行った。

2) 高分子化合物P-2 (ポリ (ジピリド[3,2-d:2',3'-f]ジアゼピン-3, 9-ジイル))、PDpyDAz (5 b)

ビス (1, 5-シクロオキタジエン) ニッケル (0)、Ni (cod)₂ (0.28, 1.0mmol) を室温で乾燥DMF (15cm³) 中に加えて溶液とし、これに、2, 2'-ビピリジル (0.14g, 0.9mmol) と1, 5-シクロオクタジエン (0.51cm³、4.1mmol) を加えた。10分間攪拌後、3, 9-ジブロモジピリド[3,2-d:2',3'-f]ジアゼピン-6-オン (4 b) (0.15g, 0.41mmol) を反応系に加えた。その混合物を60~70°Cで48時間反応させた。室温まで冷却後、混合物をアンモニア水 (500cm³) に加え、1晩攪拌した。濾別した粉末を温EDTA (EDTA · 2K⁺ · 2H⁺) 水溶液、温水、希アンモニア水、メタノールで洗い、100°Cで15時間真空乾燥し、目的物のPDBDAz (0.26g, 収率91%)を得た。元素分析の結果を以下に示す。

2) 水溶液、温水、希アンモニア水、メタノールで洗い、100°Cで15時間真空乾燥し、目的物のPDpyDAz (0.025g, 収率30%)を得た。元素分析の結果を以下に示す。なお、2, 2'-ビピリジンが水和物であることは一般的に知られている。

実測値: C56.42%、H3.95%、N23.56%、O17.05%

計算値: (C₁₈H₁₄N₂O · 1.4H₂O) : C56.12%、H3.77%、N23.80%、O16.31%

IR (KBr法) の結果を、3, 9-ジブロモジピリド[3,2-d:2',3'-f]ジアゼピン-6-オンとともに図13に示す。図13からモノマーにおいて1100~900cm⁻¹付近のν (C-B r) のシャープなピークがポリマー化により消失していることがわかる。

【0076】この高分子化合物P-5 (PDpyDAz) のMwは、DMF溶解部分のGPC分析から求めで、2.9×10³であった。

【0077】実施例12 (測定)

実施例10、11で得られた高分子化合物P-4 (PDBDAz)、P-5 (PDpyDAz) について、種々の溶媒に対する溶解性 (25°C) を調べた。この結果を表6に示す。

【0078】

【表6】

溶媒	PDBDAz	PDpyDAz
CF ₃ COOH	△	○
H ₂ SO ₄	△	○
HCOOH	△	○
DMI	△	○
NMP	△	○
DMF	△	○
DMSO	△	○
アセトン	×	×
CHCl ₃	×	×
MeOH	×	×

* ○ 可溶 △ 一部溶解 × 不溶

【0079】表6から明らかのように、極性有機溶媒 (DMF、DMSO、NMP、DMI)、酸性溶媒 (ギ酸、硫酸) のいずれに対しても一部溶解する程度であるが、PDpyDAzは、2個のイミン窒素に起因して、極性有機溶媒、酸性溶媒のいずれに対しても良好な溶解性を示す。

【0080】実施例13 (測定)

実施例10、11で得られた高分子化合物P-4 (PDBDAz)、P-5 (PDpyDAz) について、可視紫外吸収スペクトル (UV-vis)、ホトルミネッセンス (PL) のスペクトルの測定を行った。

【0081】PDBDAzについては、DMF、HCOOH中で可視紫外吸収スペクトルを測定し、この結果を図14および表7に示した。PLは、DMF中で測定し、励起スペクトル (図中、Excitationで示す) と発光

スペクトル（図中、Emissionで示す）について図17に示した。

【0082】PDpyDAzについては、DMSO、HCOOH中あるいはフィルム（Film）状で可視紫外吸収スペクトルを測定し、この結果を図15および表7に示した。PLはDMF中で測定し、励起スペクトルと発光スペクトルについて図18に示した。

【0083】なお、比較のため、PDBDAzの原料となるモノマーのDBrDBDAz、PDpyDAzの原料となるモノマーのDBrDpyAzの可視紫外吸収スペクトルの λ_{max} を表7に併記した。

【0084】

【表7】

溶媒	(λ _{max} (nm))			
	PDBDAz	PDpyDAz	DBrDBDAz	DBrDpyDAz
DMF	345	365	310	330
DMSO	—	365	—	—
NMP	355	—	—	—
HCOOH	320	430	305	390
フィルム	420	400	—	—

【0085】可視紫外吸収スペクトルについて述べる。PDBDAzでは、DMF中よりHCOOH中の方が λ_{max} が短波長側になっているのに対し、PDpyDAzではHCOOH中の方が λ_{max} が長波長側になっている。このような傾向は各モノマーにおいても同様である。これは、PDpyDAzでは、2個のイミン窒素と尿素単位が単一系に存在するため、HCOOH中では、図16に示されるように、有機溶媒中と同様のAタイプの水素結合に加えて、イミン窒素の水素化による新たな分子間水素結合が生成し、ポリマー鎖の平面性が増して、π-共役系が拡大するためと考えられる。したがって、対応するモノマーの溶媒の違いによる長波長化よりも大きくなっている。また、ポリ（ピリジン-2, 5-ジイル）やポリ（2, 2'-ビピリジン-5, 5'-ジイル）のように、尿素単位を持たない高分子化合物ではHCCO中の長波長化はみられない。また、フィルムでの測定も、有機溶媒と比べて、長波長化はさほどでもない。

【0086】PLについては、PDBDAzのPLピークは455nm、PDpyDAzのPLピークは480nmであり、量子収率は、PDBDAzが0.51、PDpyDAzが0.34であった。

【0087】実施例14（測定）

実施例1、2で得られた高分子化合物P-4（PDBDAz）、P-5（PDpyDAz）のサイクリックボルタメトリー（CV）の測定を行った。[NEt₄BF₄]

[BF₄]のCH₃CN溶液（0.1mol/L）中で行い、白金プレート上のキャストフィルムを測定試料とした。掃引速度は100mVs⁻¹である。結果を各々図19、20に示す。

【0088】まず、図19a）に示されるように、PDBDAzフィルムは0.0～-2.0V（vs. Ag⁺/Ag）の範囲でスキャンさせたとき、還元ピークを-1.4V、酸化ピークを-1.1Vに持つ可逆的な酸化還元サイクルを示し、各ピークはPDBDAzのn-ドーピングとn-脱ドーピングに各々対応する。第1のサイクル

のドーピングレベルは1.0Vであるが、第2のサイクルでは0.5～0.6Vに減少する。

【0089】図19b）に示されるように、0V～+1.5Vの酸化側では、酸化ピークは0.4Vと1.2Vに存在し、おそらく、各々、アミン窒素とPPP（ポリパラフェニレン）骨格によると考えられる。第2のサイクルからは、これらのピークはほとんど消失する。

【0090】図19c）に示されるように、+1.5～-2.0Vの範囲でスキャンすると、図19a）と同位置の0.5～0.6Vのドーピングレベルとともに、n-ドーピングとn-脱ドーピングに対応する可逆的酸化還元ピークがみられる。しかしながら、1.2Vの酸化ピークは依然として不可逆的である。

【0091】また、図20a）に示されるように、PDpyDAzフィルムは0.0～-1.7V（vs. Ag⁺/Ag）の範囲でスキャンさせたとき、還元ピークを-1.4V、酸化ピークを-1.1Vに持つ可逆的な酸化還元サイクルを示し、各ピークはPDpyDAzのn-ドーピングとn-脱ドーピングに各々対応する。第1のサイクルのドーピングレベルは0.4Vであるが、第2のサイクルでは0.2～0.3Vに減少する。

【0092】図20b）に示されるように、0V～+1.0Vの酸化側では、酸化ピークは0.4Vと1.2Vに存在し、おそらく、各々、アミン窒素とポリピリジン骨格によると考えられる。第2のサイクルからは、これらのピークはほとんど消失する。

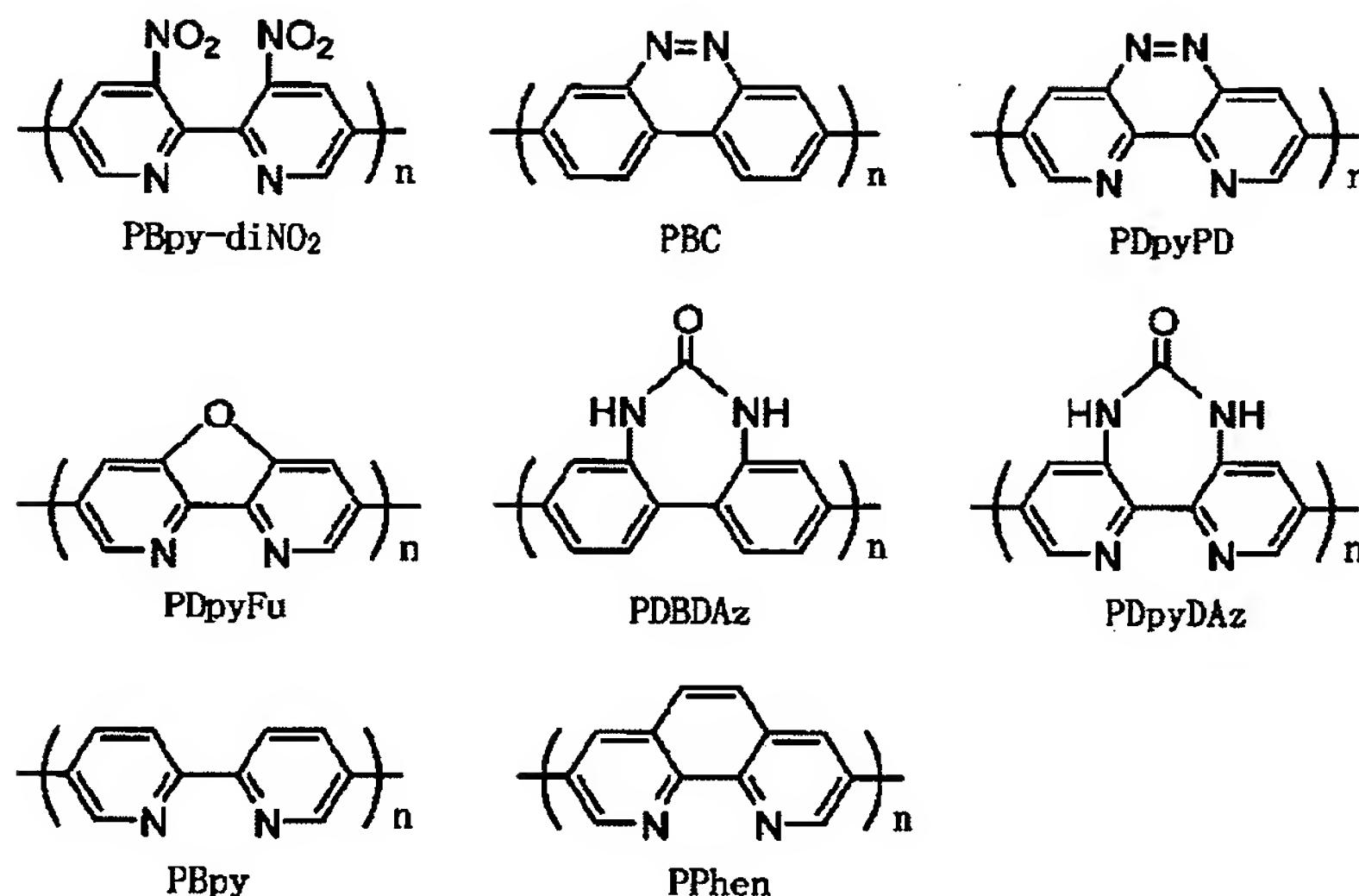
【0093】図20c）に示されるように、+1.0～-1.7Vの範囲でスキャンすると、図20b）と同位置の0.4Vと0.1Vにアミノ基による酸化ピークとそのドーピングピークがみられた。n-ドーピングとn-脱ドーピングに対応するピークは、各々、-1.1Vと+0.1Vのピークを与えるように正方向に移行している。

【0094】実施例15（酸化還元特性）

実施例1、2、6、10、11で合成した高分子化合物（ポリマー）も含めて、以下の高分子化合物の酸化還元

特性を比較した。

【0095】



【化16】

【0096】既述のものも含めて、上記ポリマーとその原料となるモノマーの E_1° (還元電位) と E_{pc} 、 E_p a を表8に示す。ポリマーは、前述のとおり、フィルム状で、モノマーは溶液としてサイクリックボルタントメト

リー (CV) から求めたものである。

【0097】

【表8】

ポリマー	E_{pc}	E_p	E_1°	モノマー	E_{pc}	E_p	E_1°
PDpyPd	-1.38	-0.82	-1.10	DpyPd	-1.64	-0.60	-1.62
PDpyFu	-1.50	-1.00	-1.25	—	—	—	—
PDBDAz	-1.40	-1.10	-1.25	—	—	—	—
PDpyDAz	-1.40	-1.10	-1.25	—	—	—	—
PBpy-diNO ₂	-1.50	-1.30	-1.40	—	—	—	—
PBC	-2.02	-1.82	-1.92	BC	-1.96	-1.86	-1.91
PPhen	-2.24	-1.98	-2.11	Phen	—	—	-2.12 ^a
PBpy	-2.36	-2.00	-2.18	Bpy	—	—	-2.19 ^a
							(-1.94) ^b

^aV vs. Ag/AgCl (KCl 饱和溶液)

^bV vs. SCE (DMF)

【0098】還元ピーク (n-ドーピング) と酸化ピーク (n-脱ドーピング) の電位の平均値は E_1° と考えられる。

【0099】MOPAC (パラメーターAM1) による LUMO (最低空軌道) のエネルギーレベルの計算値である繰り返し構成単位 (モノマー単位) のEA (電子親和力) を表9に示す。MOPAC計算はCACHeシステムを使用して行った。

【0100】

【表9】

モノマー	EA/eV
Bpy	0.37
DBDAz	0.41
Phen	0.84
DpyDAz	0.88
DpyFu	0.93
BC	0.93
DpyPd	1.27
Bpy-diNO ₂	1.52

【0101】図21に、類似の3種のポリマーについて、モノマー単位のEAに対するポリマーの E_1° の関係を示す。図21から、 E_1° と EA とに直線関係があることがわかる ($E_1^\circ = \rho_1 \cdot EA + a_1$ 、 $\rho_1 = 2.37$ 、 $a_1 = -4.11$ V)。

【0102】図22に、図21と同様のポリマーについて

て、モノマー単位の E° に対するポリマーの E° の関係を示す。図22から、直線関係を示すことがわかり、 E° (ポリマー) = $\rho_2 \cdot E^{\circ}$ (モノマー) + a_2 、 $\rho_2 = 2.07$ 、 $a_2 = 2.19$ V の関係を示す。この結果から、還元能力はモノマー単位の電子受容能力に依存することがわかる。しかし、このほかのポリマーでは、構造上の違いによるためか、直線性は示さなかった。

【0103】次に、表10に示すポリマーとモノマー単位のIP (イオン化ポテンシャル) をUPS (紫外分光法) の測定から求めた。この値を表10に示す。

【0104】

【表10】

ポリマー	IP/eV	モノマー
PBpy	5.90	5.55
PDpyFu	5.81	5.49
PDpyPd	5.61	5.38
PBC	5.40	5.35
PBpy-diNO ₂	5.61	—

ポリマー	バンドギャップ ^a /eV(nm)	IP ^b /eV	EA ^c /eV
PBC	2.99(415)	5.40	2.41
PDpyPd	2.51(495)	5.61	3.10
PBpy-diNO ₂	2.53(490)	5.61	3.08
PDpyFu	3.10(400)	5.81	2.71
PDBDAz	3.22(385)	—	—
PDpyDAz	2.64(470)	—	—

a 吸収端 (可視紫外吸収スペクトル) からの計算値

b 測定値

c イオン化ポテンシャル-バンドギャップ

【0108】

【発明の効果】本発明によれば、電子受容性の新規なπ共役高分子化合物が得られる。これらは、有機ELデバイスや有機FETデバイス等の高分子機能材料としての用途が期待できる。また、エレクトロクロミック材料や電池用活物質として使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高分子化合物とその原料モノマーのIRスペクトル図である。

【図2】本発明の高分子化合物とその原料モノマーのIRスペクトル図である。

【図3】本発明の高分子化合物の可視紫外吸収スペクトル図である。

【図4】本発明の高分子化合物の可視紫外吸収スペクトル図である。

【図5】本発明の高分子化合物のホトルミネッセンスのスペクトル図である。

【図6】本発明の高分子化合物のホトルミネッセンスのスペクトル図である。

【図7】本発明の高分子化合物のサイクリックボルタメトリー図である。

【0105】図23に、ポリマーIP (IP_r) のモノマー単位に対するIP (IP_n) の関係を示したが、直線関係を示すことがわかる (IP_r = $\rho_3 \cdot IP_n + a_3$ 、 $\rho_3 = 2.299$ 、 $a_3 = -6.77$ V)。

【0106】表10のポリマーのIPは、HOMO (最高被占軌道) に対応するものである。一方、可視紫外吸収スペクトルの吸収端およびホトルミネッセンスのλ_{max}はバンドギャップに対応している。ポリマーのバンド構造は、HOMOエネルギーレベルと可視紫外吸収スペクトルの吸収端から計算されたバンドギャップから得られる。ポリマーのEA、IP、吸収端から計算したバンドギャップを表11に示す。また、バンド構造を図24に示す。

【0107】

【表11】

【図8】本発明の高分子化合物とその原料モノマーのIRスペクトル図である。

【図9】本発明の高分子化合物の可視紫外吸収スペクトル図である。

【図10】本発明の高分子化合物のホトルミネッセンスのスペクトル図である。

【図11】本発明の高分子化合物のサイクリックボルタメトリー図である。

【図12】本発明の高分子化合物とその原料モノマーのIRスペクトル図である。

【図13】本発明の高分子化合物とその原料モノマーのIRスペクトル図である。

【図14】本発明の高分子化合物の可視紫外吸収スペクトル図である。

【図15】本発明の高分子化合物の可視紫外吸収スペクトル図である。

【図16】本発明の高分子化合物の水素結合の様子を示す模式図である。

【図17】本発明の高分子化合物のホトルミネッセンスのスペクトル図である。

【図18】本発明の高分子化合物のホトルミネッセンス

のスペクトル図である。

【図19】本発明の高分子化合物のサイクリックポルタ
ンメトリー図である。

【図20】本発明の高分子化合物のサイクリックポルタ
ンメトリー図である。

【図21】ポリマーのEA⁰に対するモノマー単位のEA
の関係を示すグラフである。

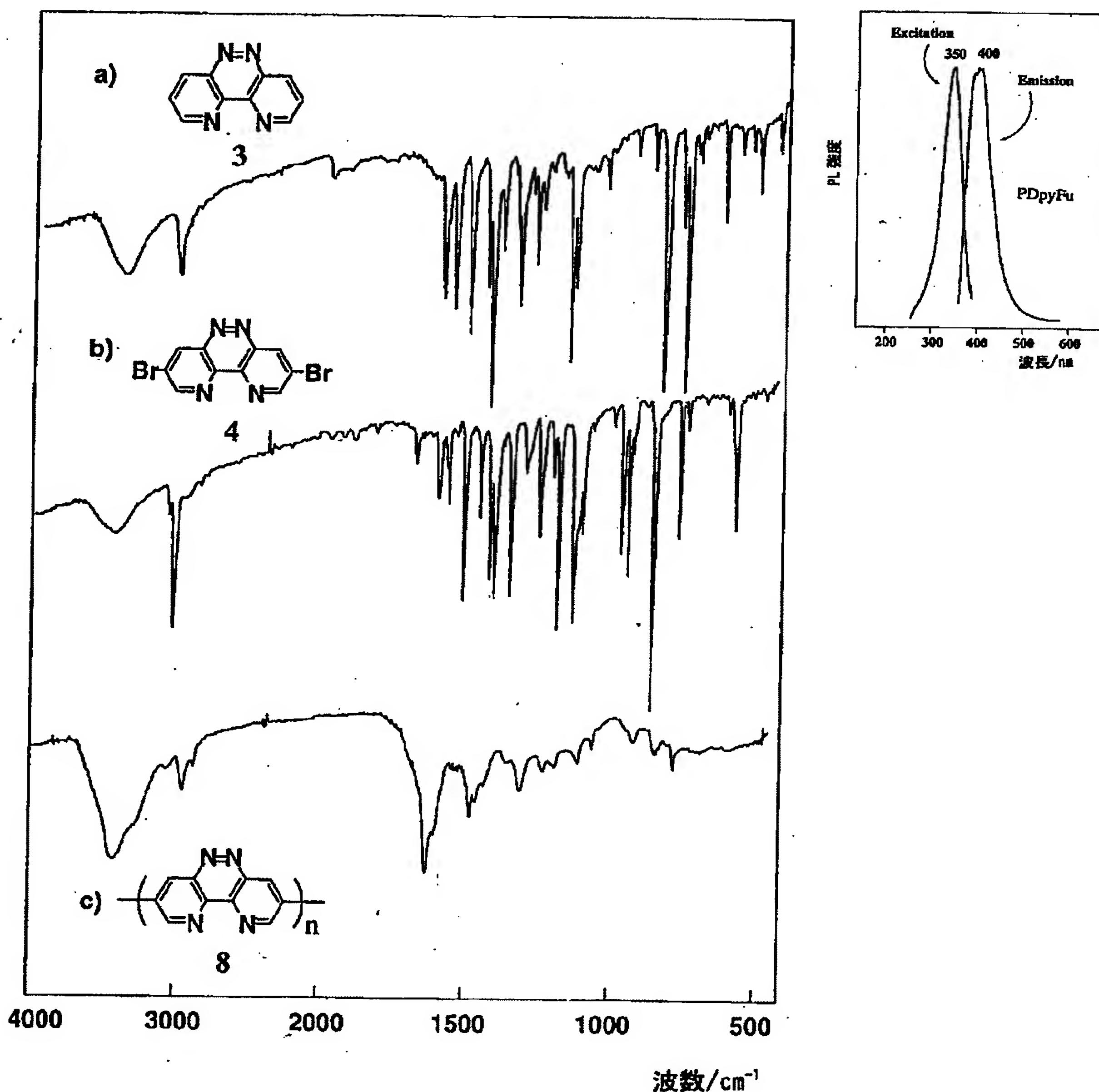
【図22】ポリマーのIP⁰に対するモノマー単位のIP⁰
の関係を示すグラフである。

【図23】ポリマーのIP⁰に対するモノマー単位のIP
の関係を示すグラフである。

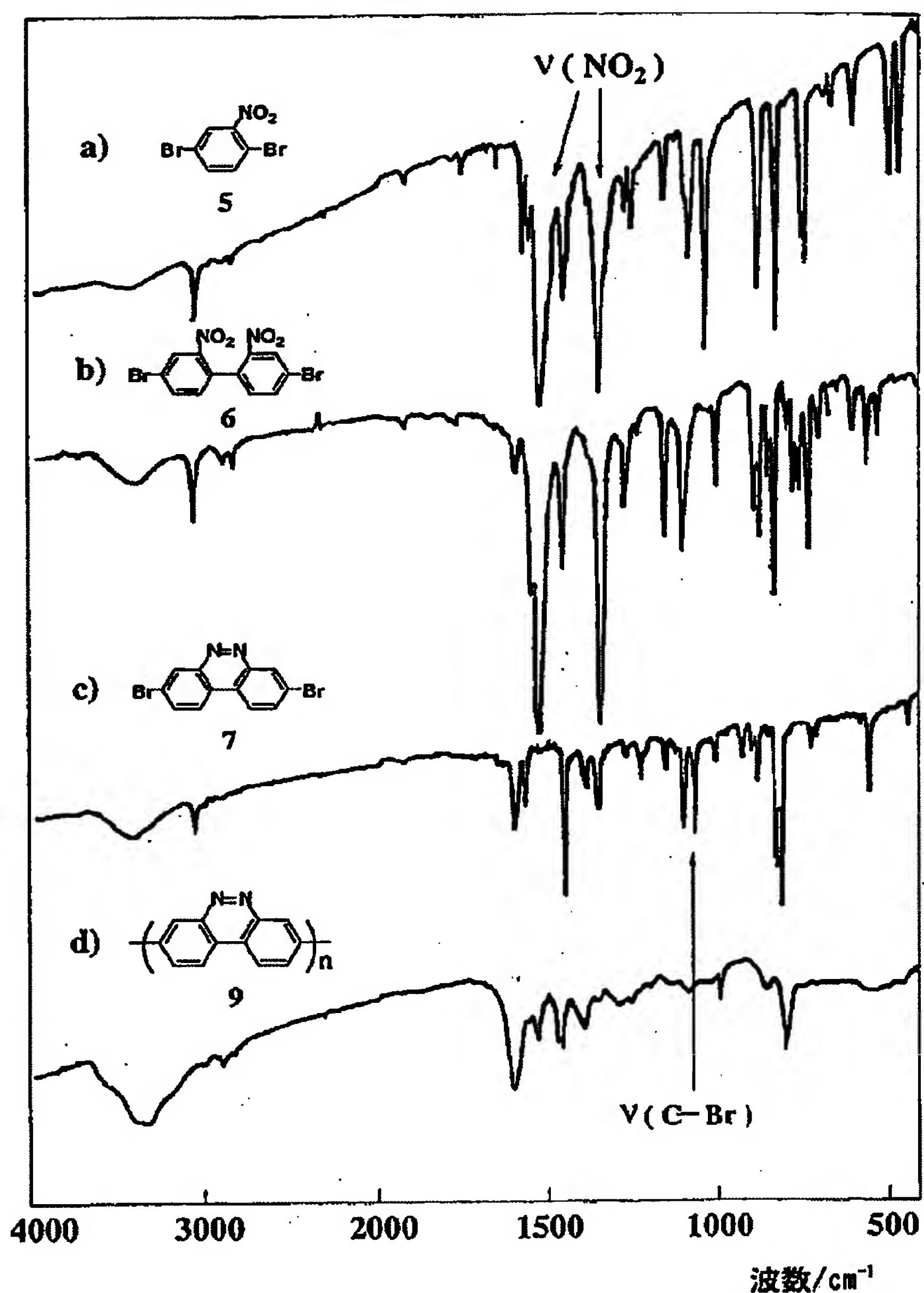
【図24】ポリマーのエネルギーバンド構造を示す模式
図である。

【図1】

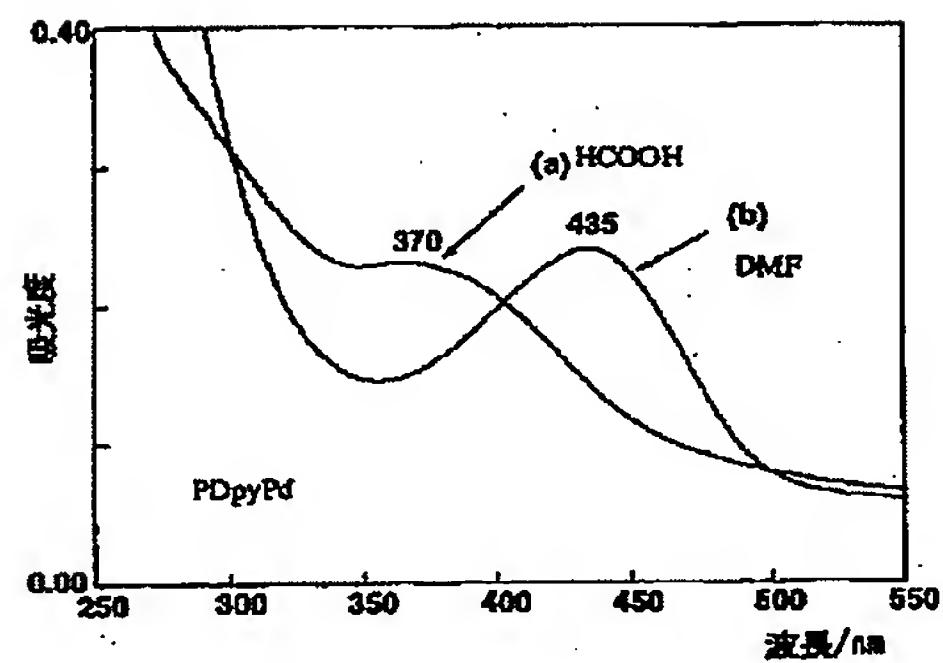
【図10】



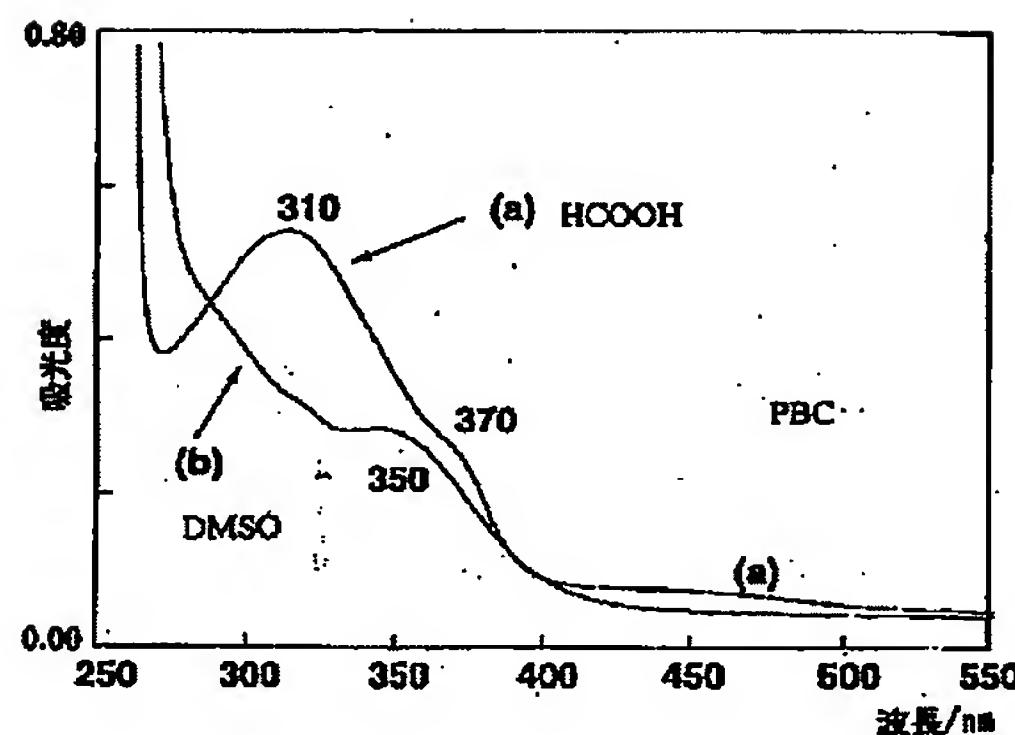
【図2】



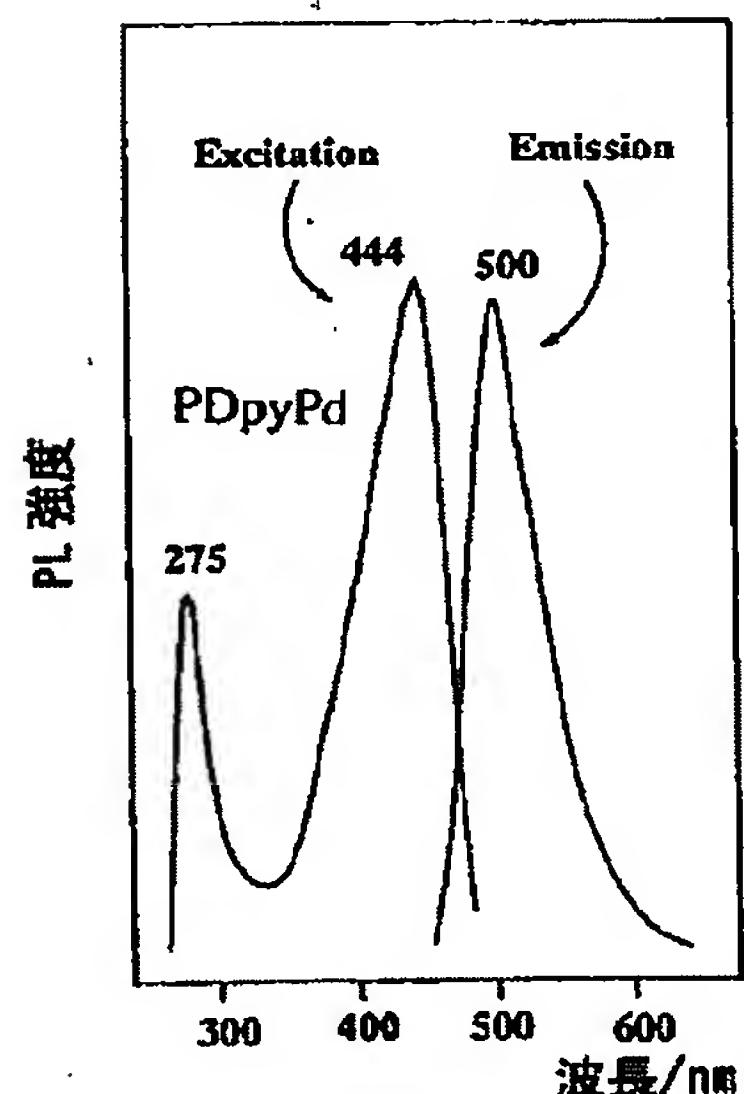
【図3】



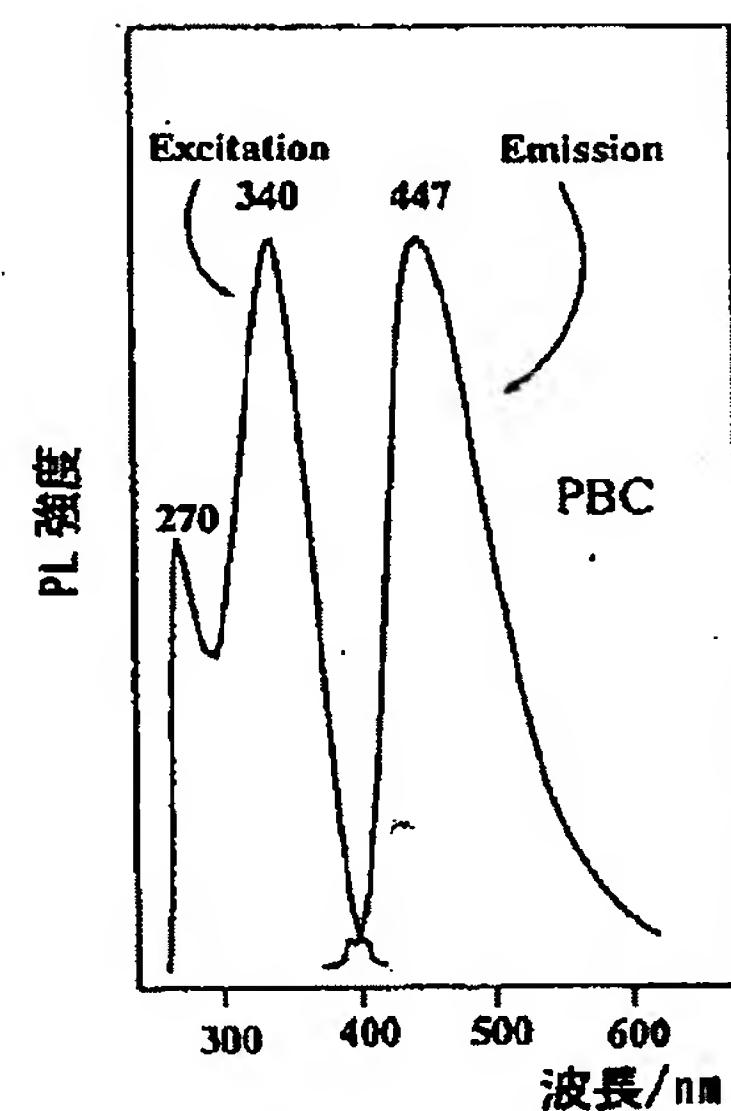
【図4】



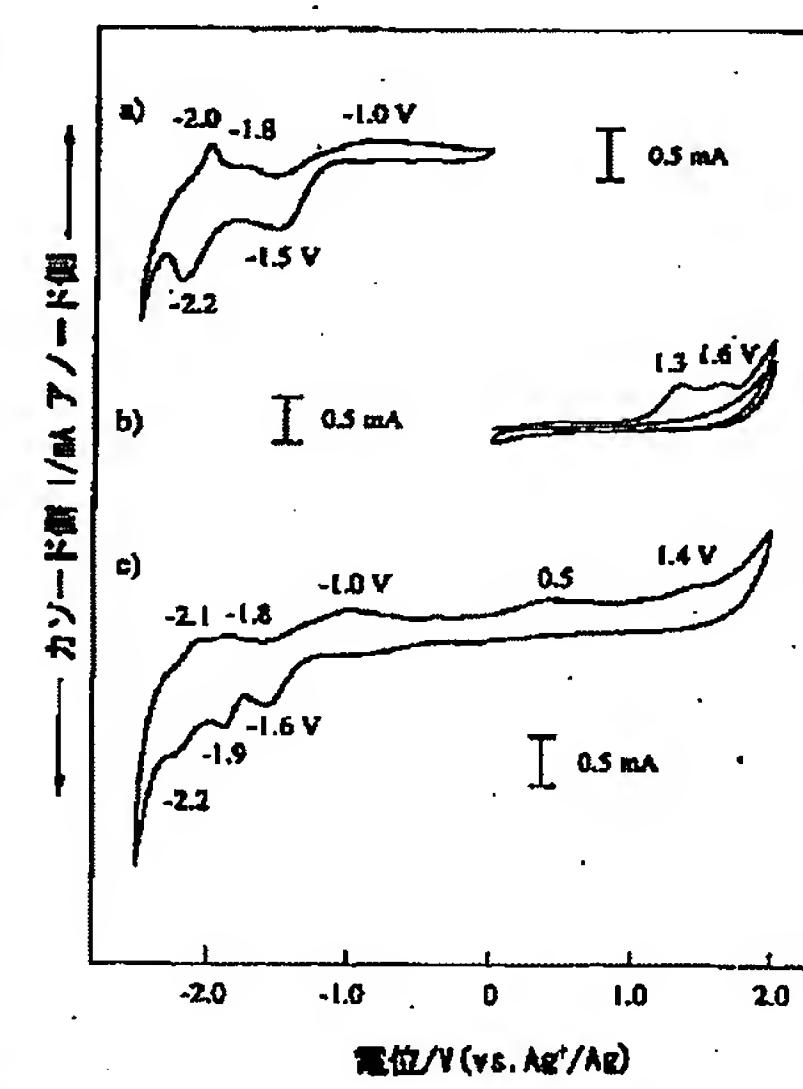
【図5】



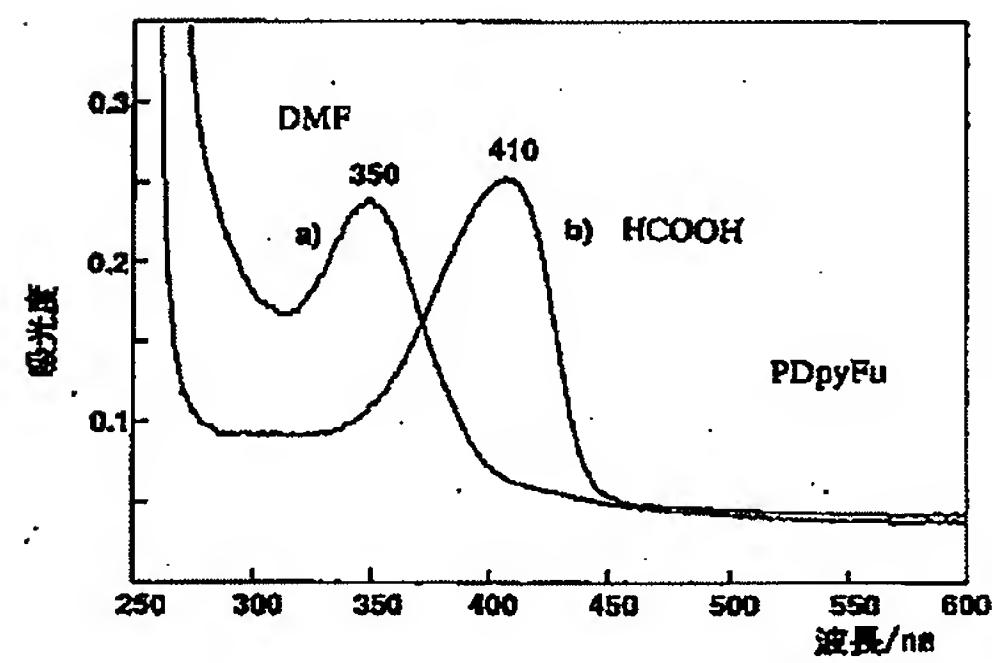
【図6】



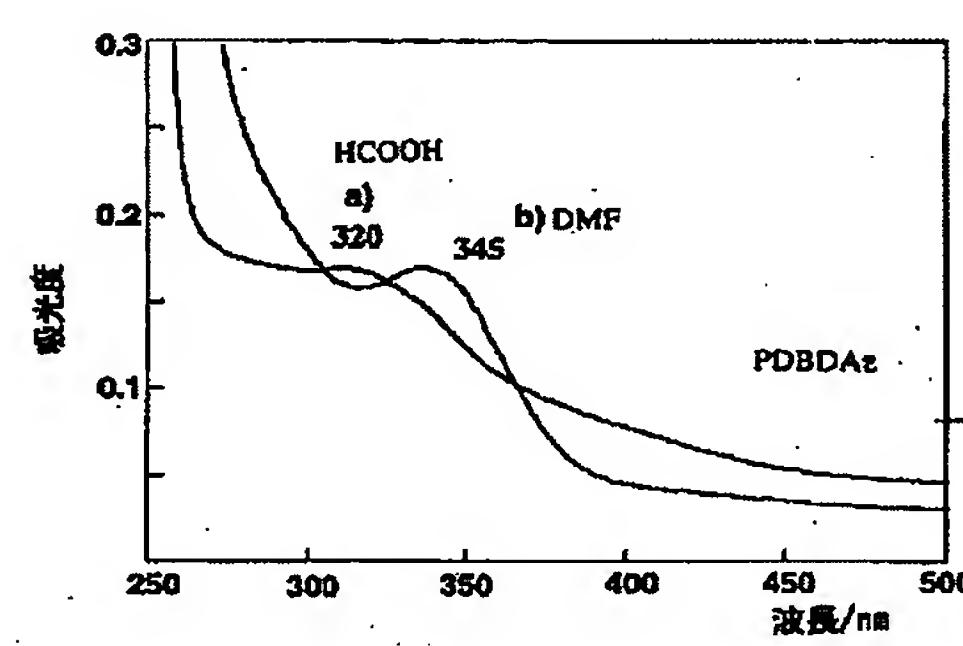
【図1-1】



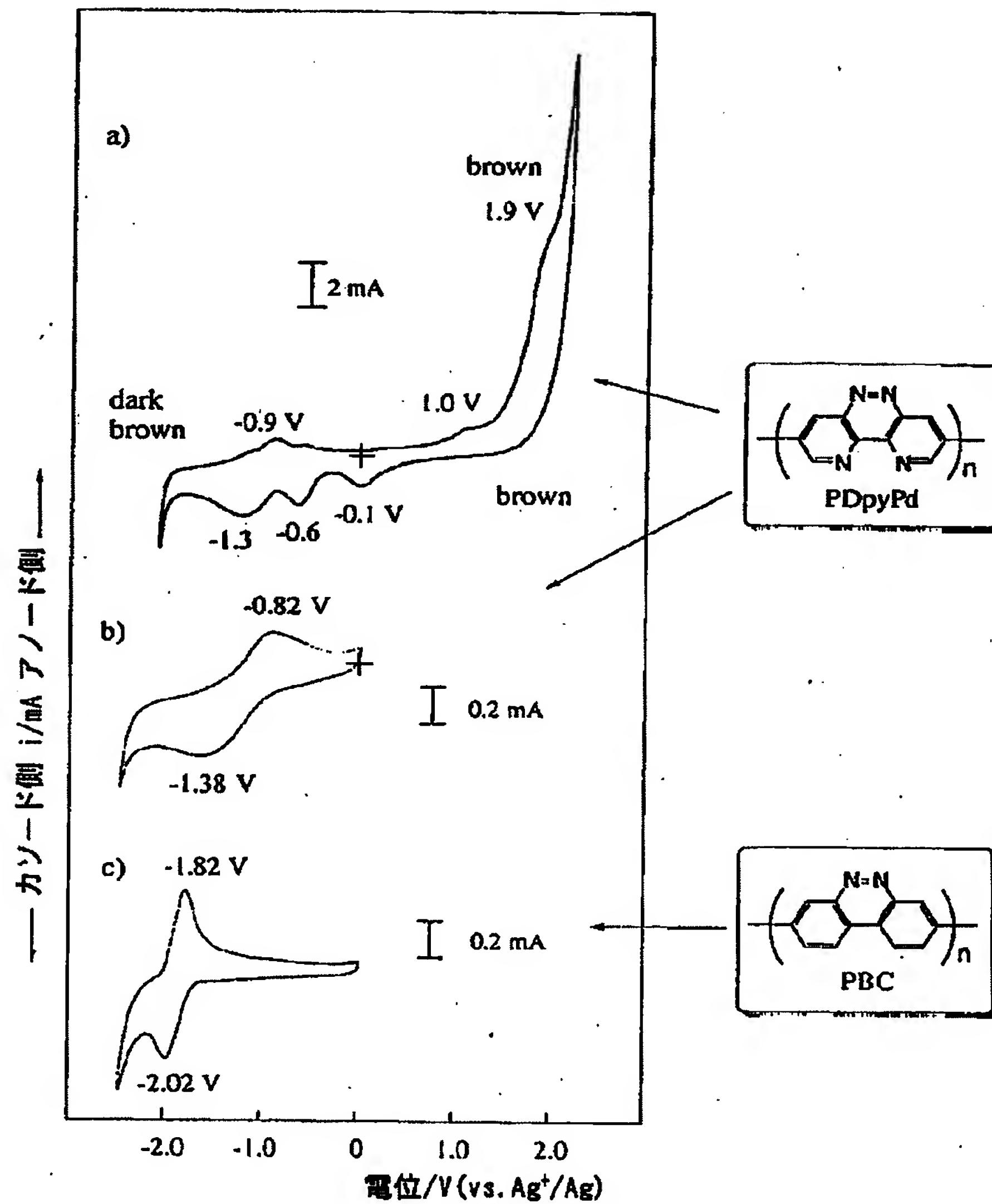
【図9】



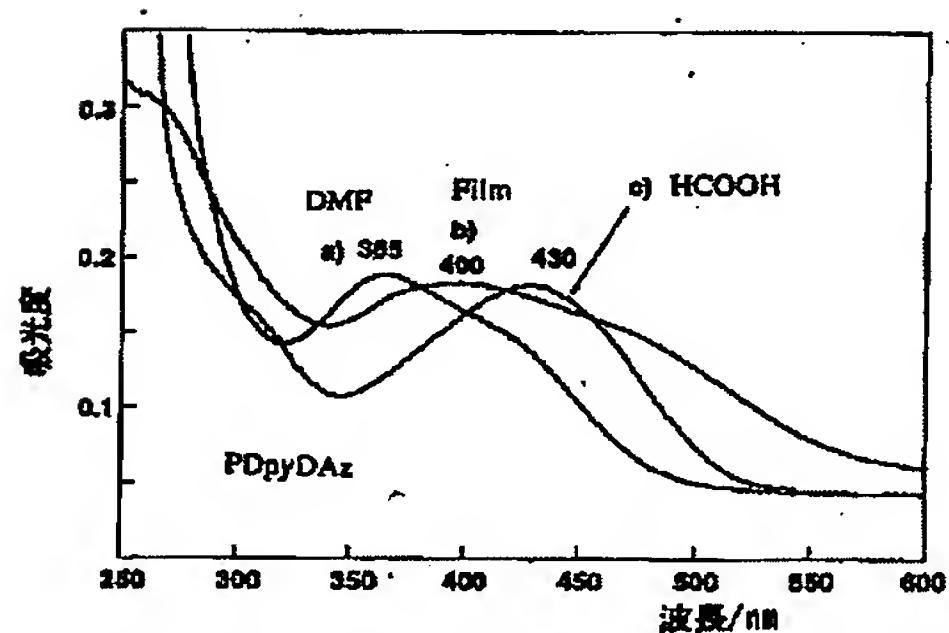
【図1-4】



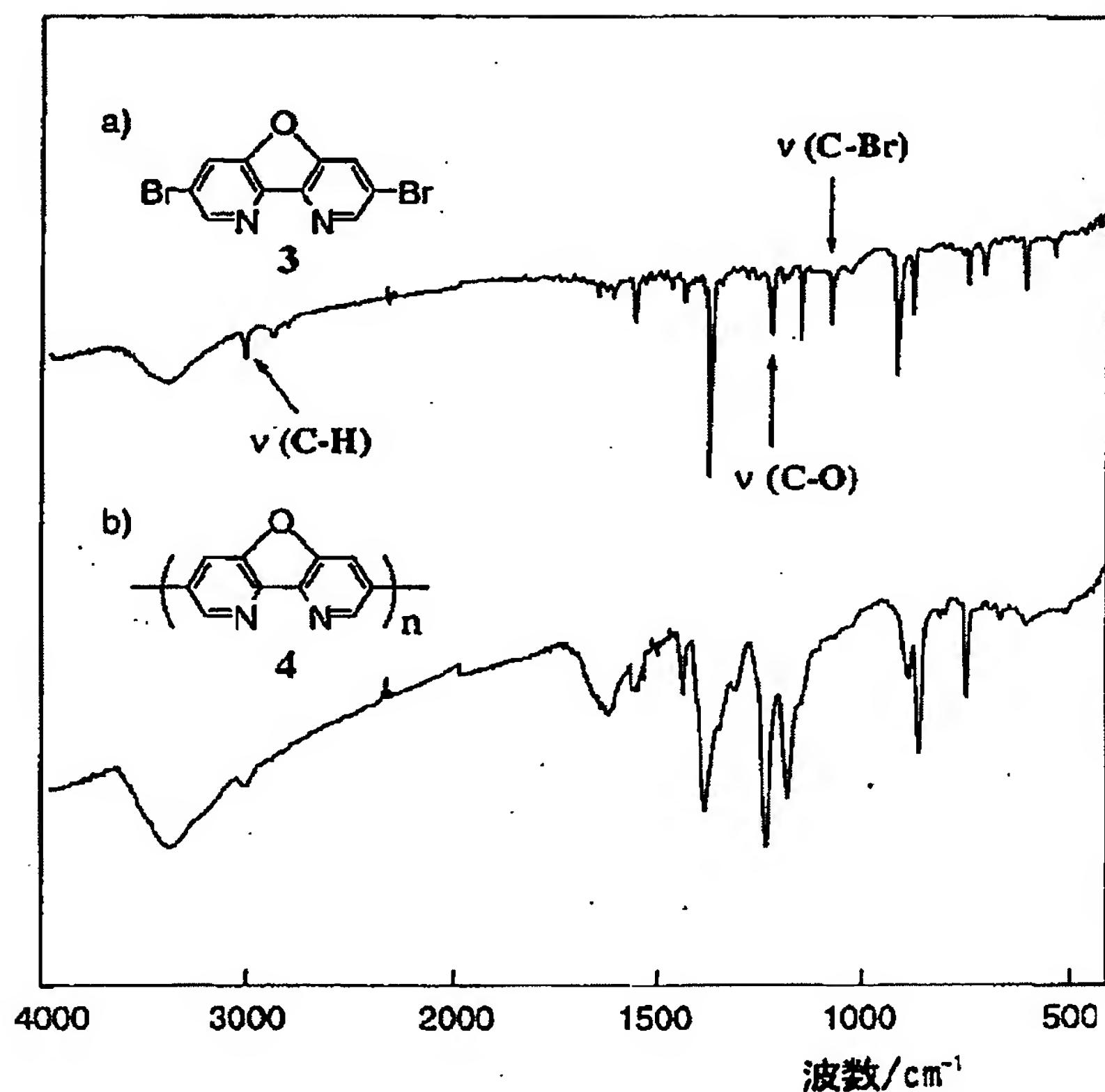
【图7】



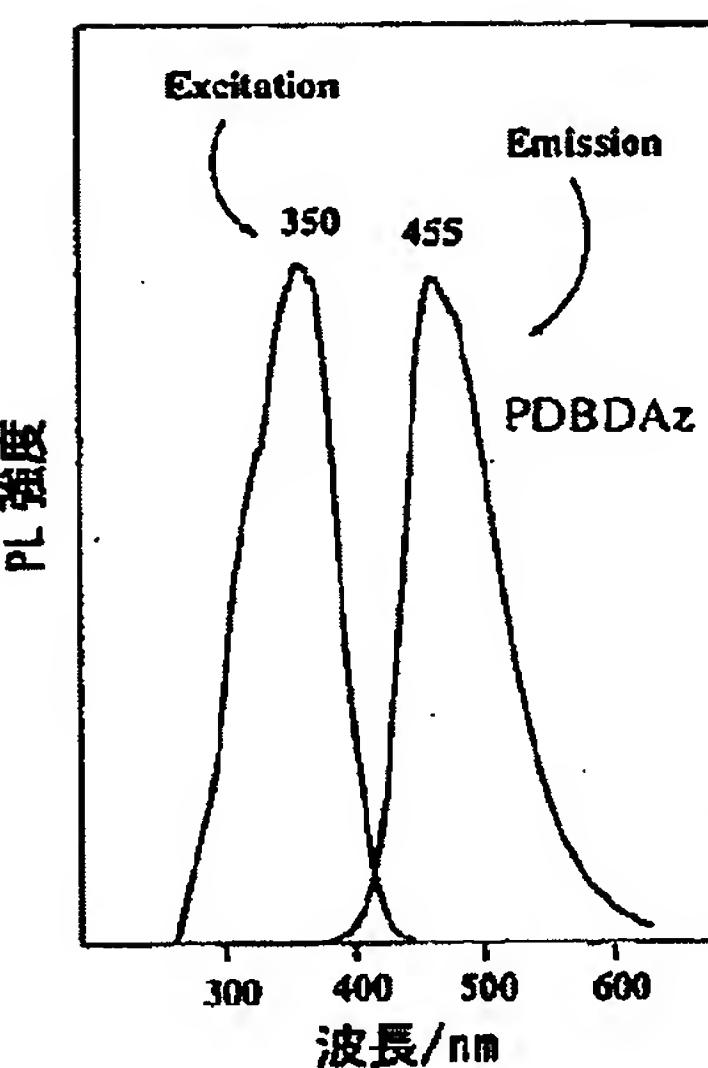
【图 1-5】



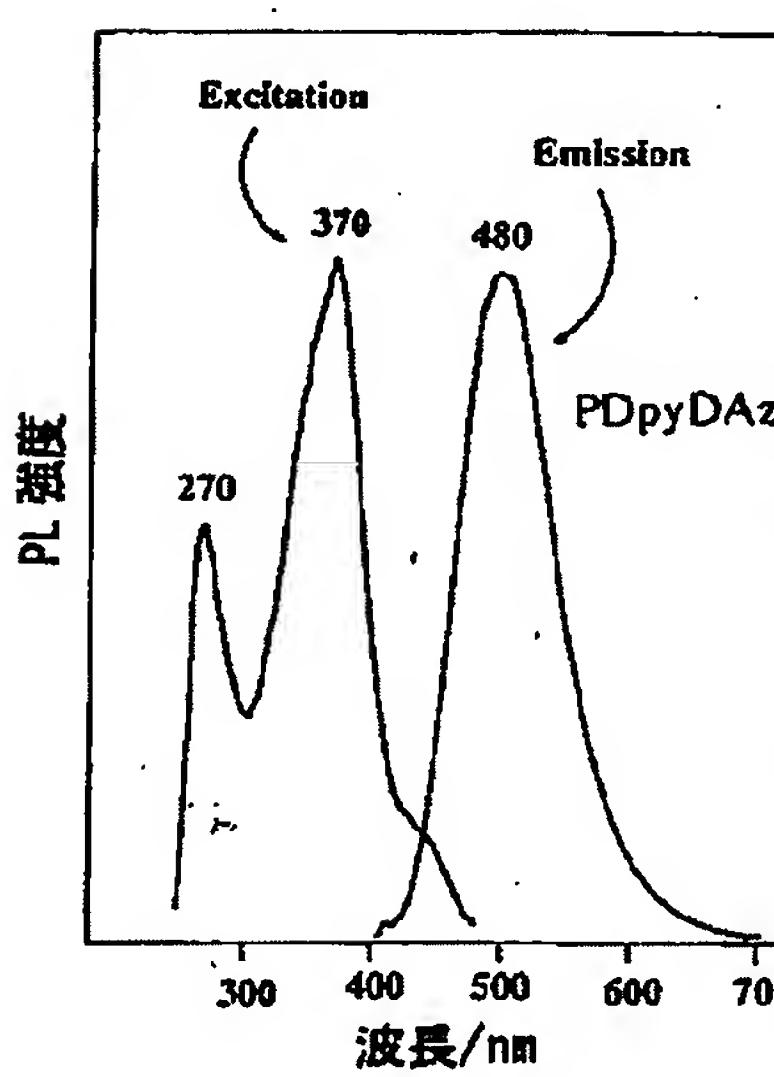
【図8】



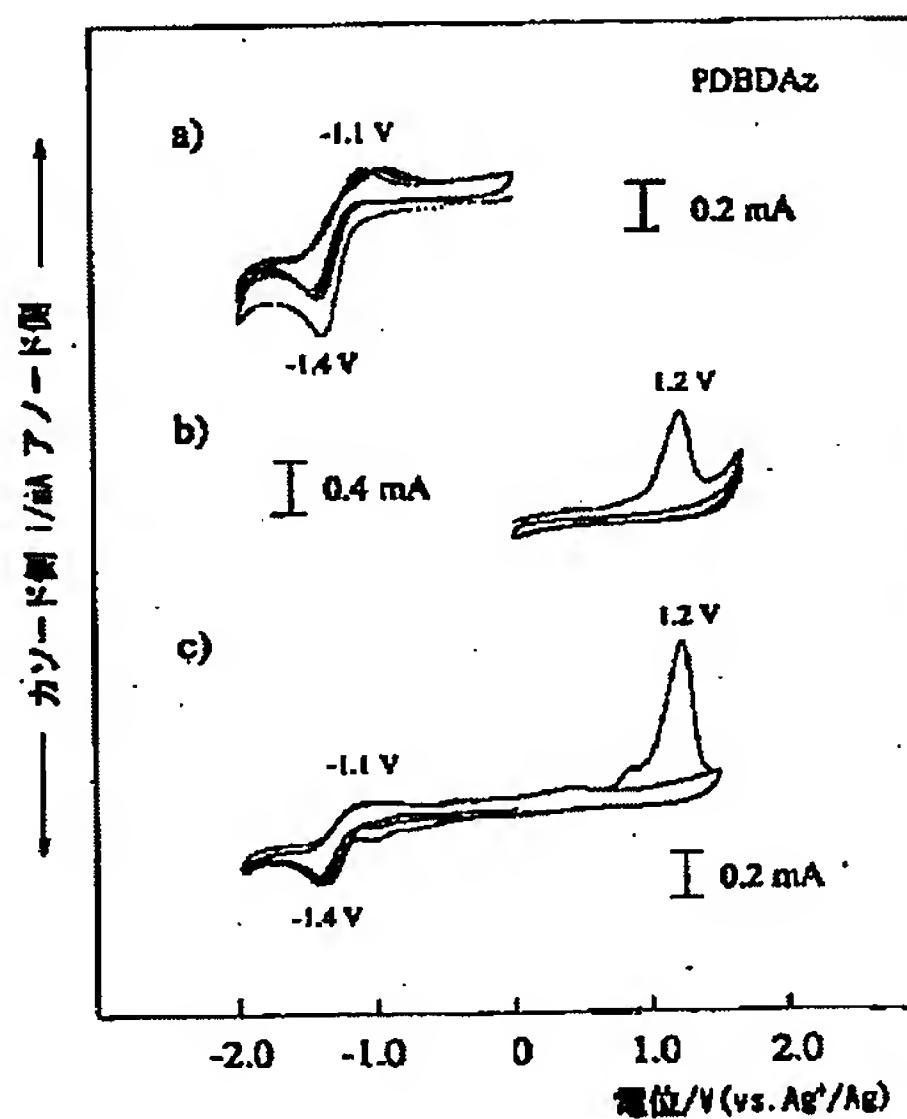
【図17】



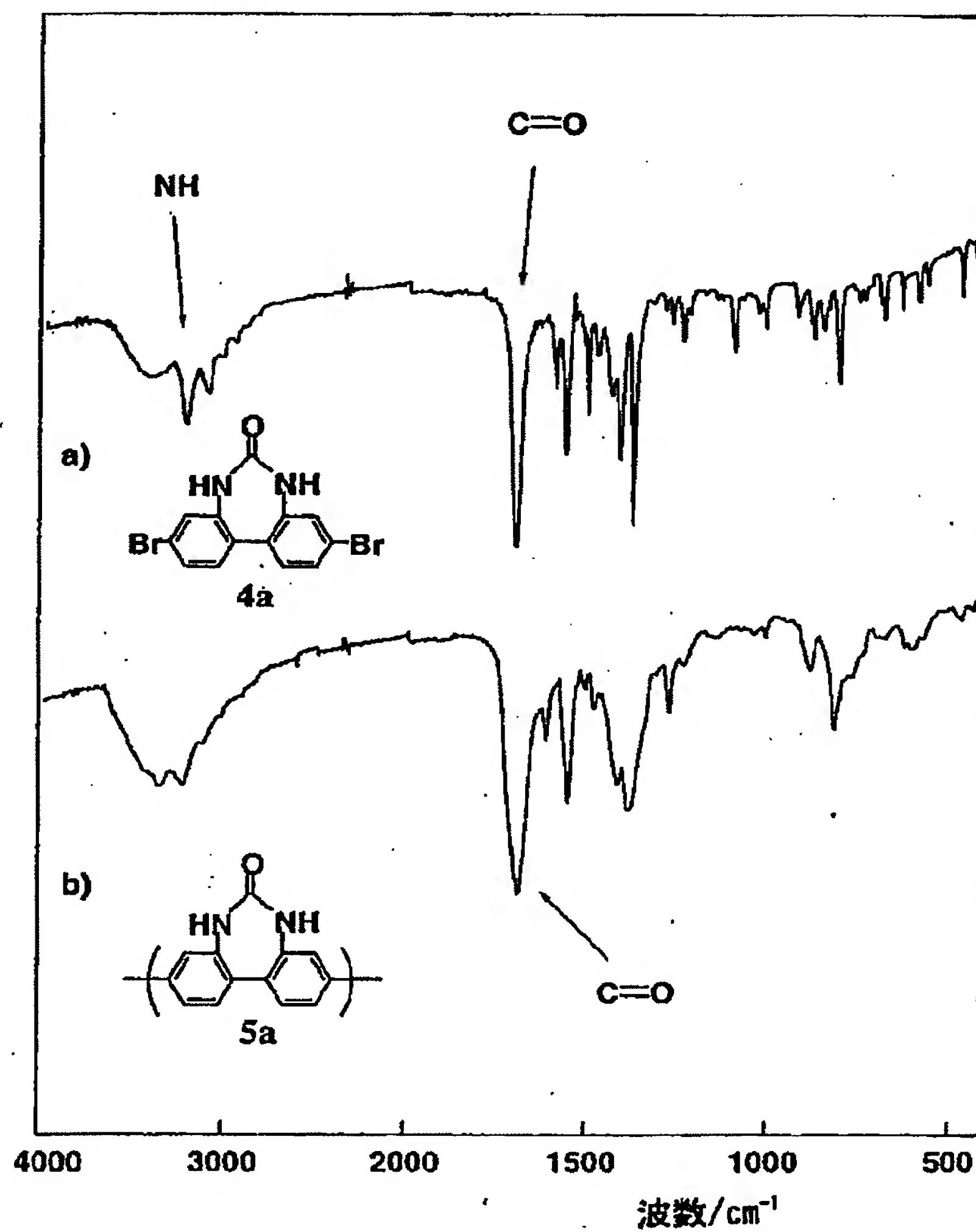
【図18】



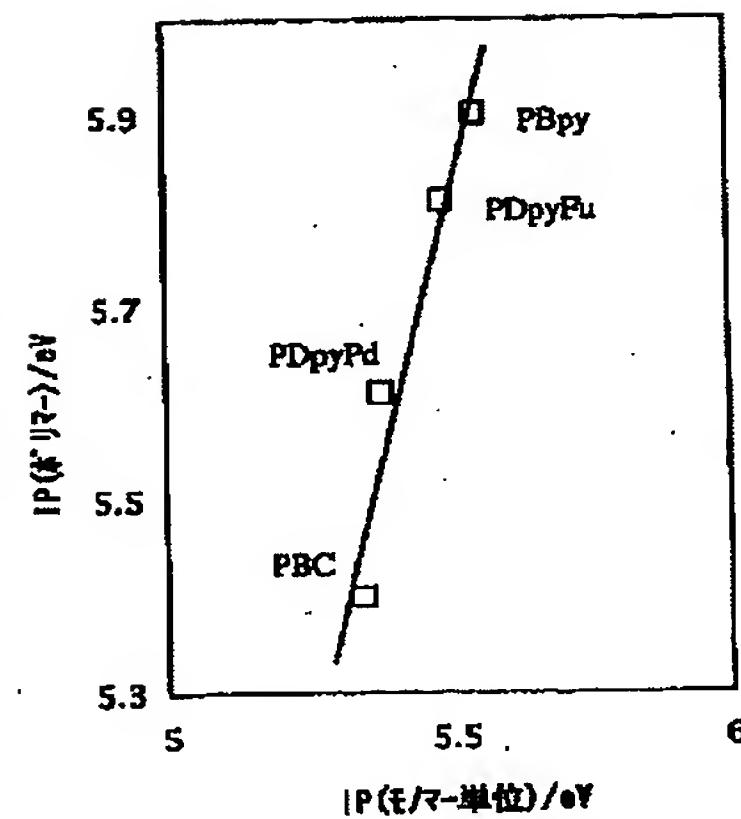
【図19】



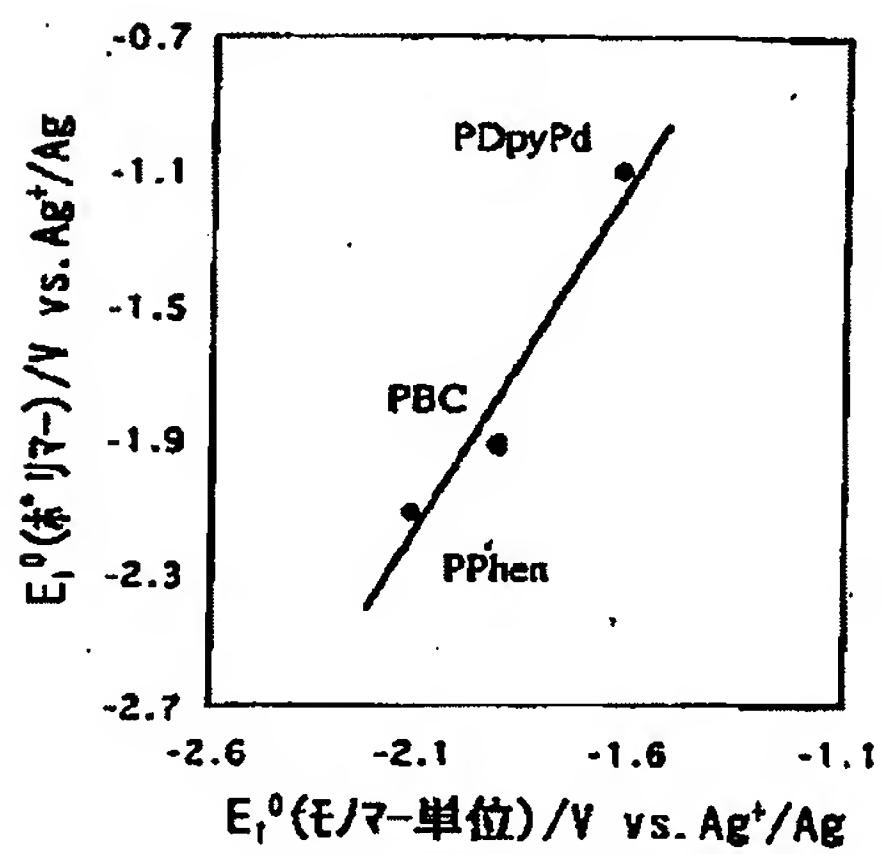
【图12】



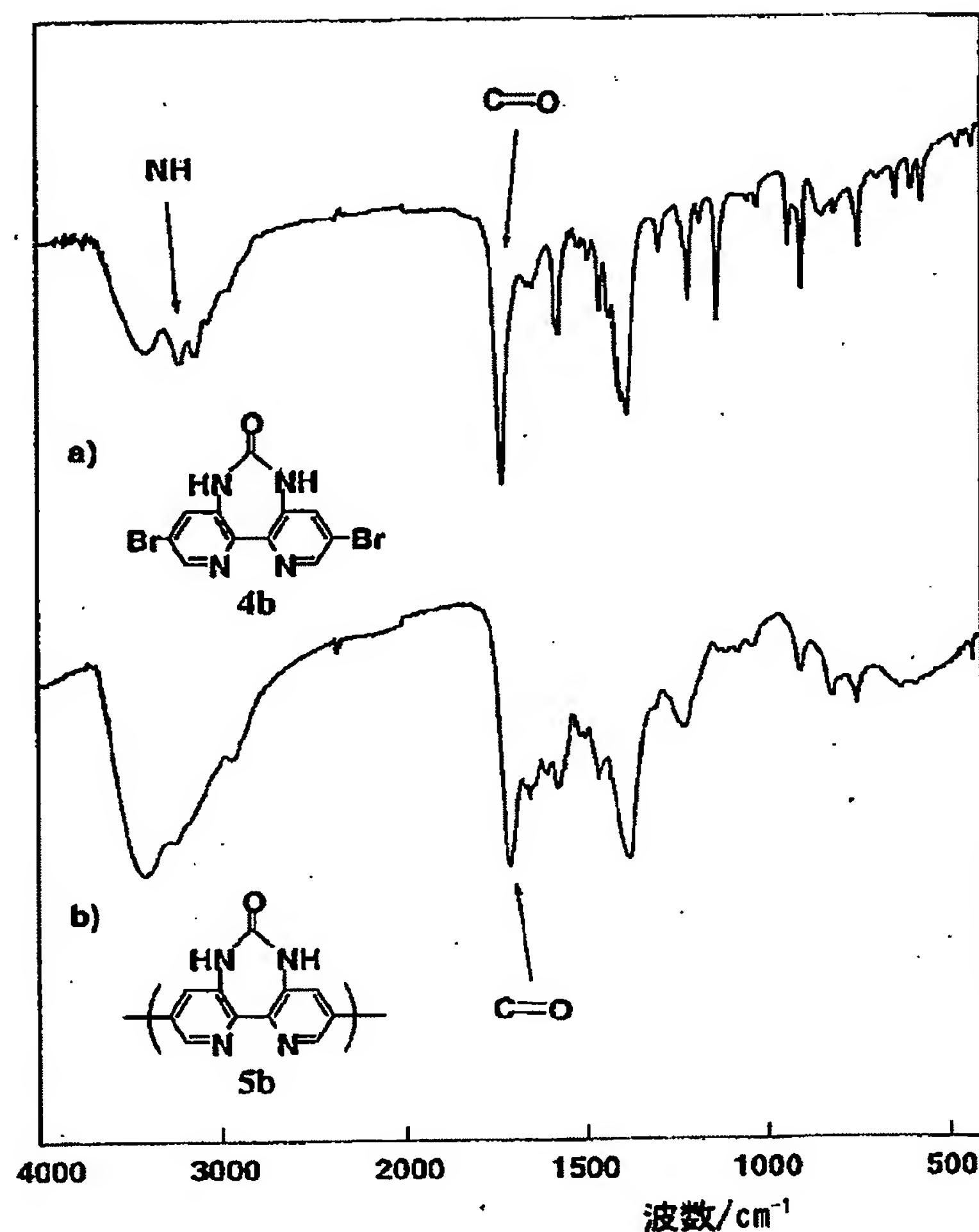
[23]



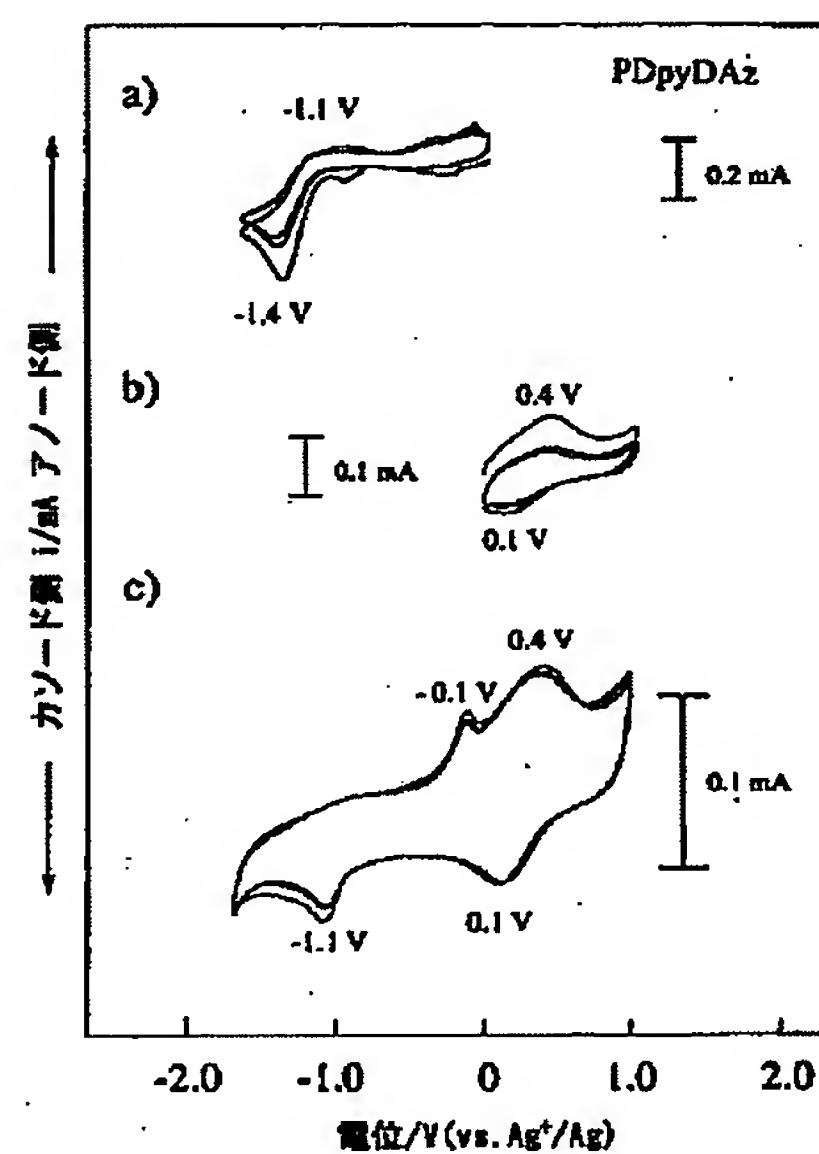
【图22】



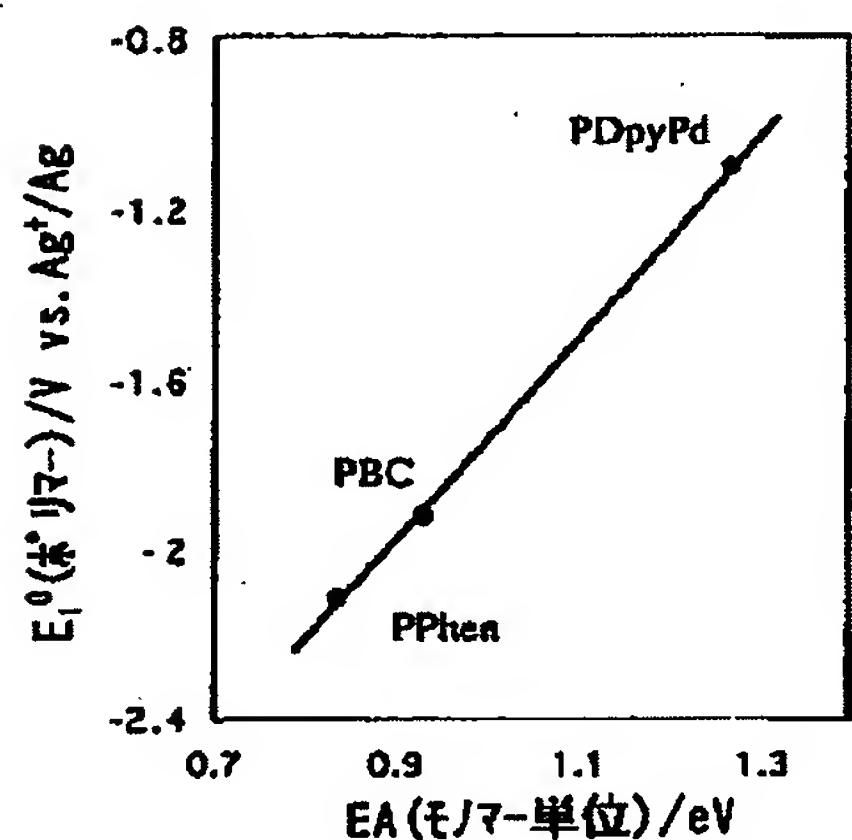
【図13】



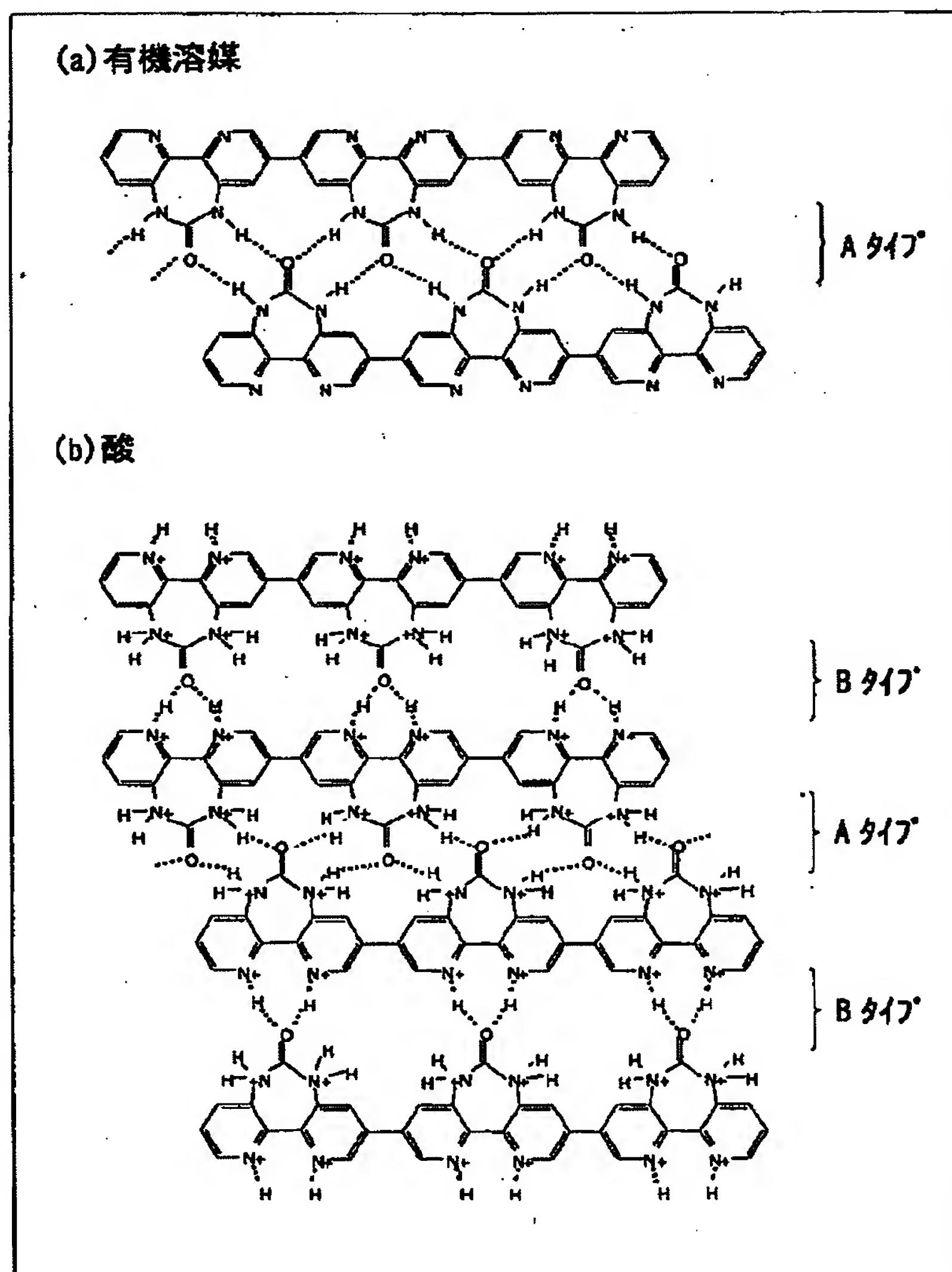
【図20】



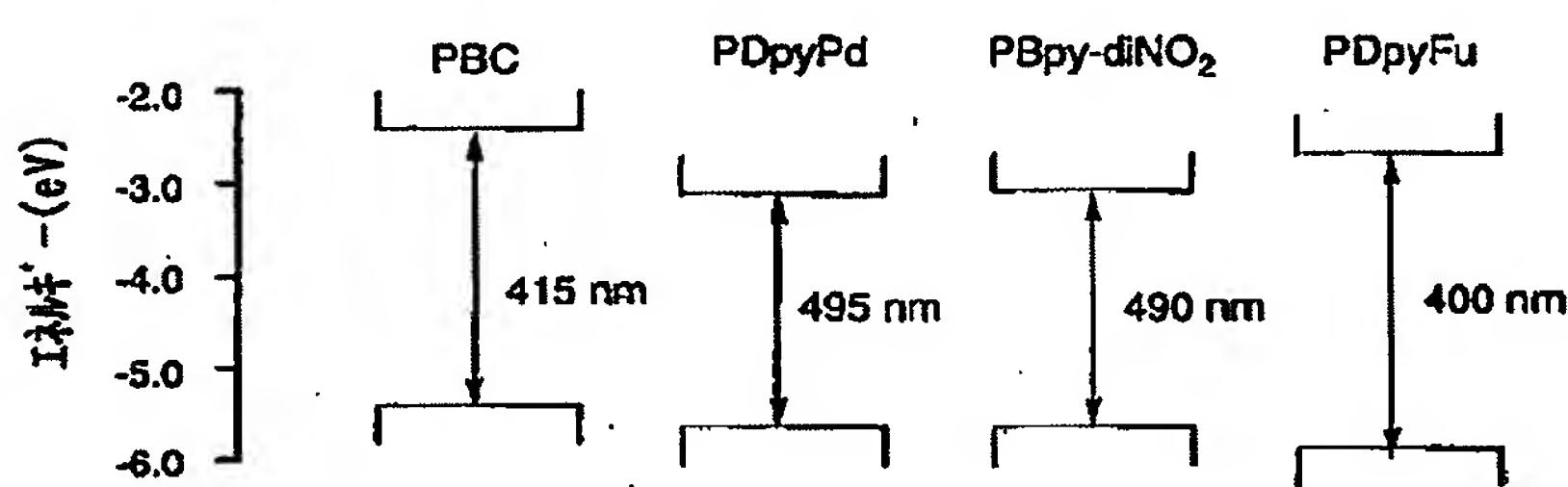
【図21】



【図16】



【図24】



フロントページの続き

(72)発明者 崔 炳基
埼玉県比企郡鳩山町大字赤沼2528番地 日
立鳩山ハウス2-21

F ターム(参考) 3K007 AB18 DA00 DB03 EB00 FA01
4J032 BA09 BA12 BB01 BC03 CG01
CG03
5H050 BA15 CB22 CB25 CB26 HA11